

*Научный журнал*

*Основан в 2003 г.*

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи,  
информационных технологий и массовых коммуникаций  
(Свидетельство ПИ № ФС 77-61027 от 5 марта 2015 г.)

**Учредитель**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Редакционная коллегия серии:**

д-р хим. наук П.М. Пахомов (главный редактор),  
чл.-кор. РАН, д-р физ.-мат. наук Л.А. Грибов,  
чл.-кор. РАН, д-р хим. наук А.Н. Озерин, чл.-кор. РАН, д-р хим. наук А.А. Ярославов,  
д-р хим. наук Е.В. Черникова, д-р физ.-мат. наук С.В. Бронников,  
д-р хим. наук Л.И. Ворончихина, д-р хим. наук В.М. Никольский,  
д-р хим. наук В.Г. Алексеев, д-р физ.-мат. наук П.Г. Халатур,  
канд. хим. наук А.С. Павлов (ответственный секретарь),  
канд. хим. наук С.С. Рясенский (декан химико-технологического ф-та),  
канд. хим. наук М.А. Феофанова

Журнал «Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия» включён  
в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий  
(решение Президиума Высшей аттестационной комиссии Минобрнауки России  
от 25 мая 2012 года № 22/49)

**Адрес редакции:**

Россия, 170002, Тверь, Садовый пер., д. 35, к. 408  
Тел.: (4822) 58-85-72

*Все права защищены. Никакая часть этого издания не может быть  
репродуцирована без письменного разрешения издателя.*

# VESTNIK TVGU

---

**Seriya: Khimiya**

No.2(36), 2019

---

*Scientific Journal*

*Founded in 2003*

Registered by the Federal Service for Supervision in the Sphere of Telecom,  
Information Technologies and Mass Communications  
PI № ФС 77-61027 from March 5, 2015

**Translated Title**

**Herald of Tver State University. Series: Chemistry**

**Founder**

FEDERAL STATE BUDGET EDUCATIONAL INSTITUTION  
OF HIGHER EDUCATION «TVER STATE UNIVERSITY»

**Editorial Board of the Series:**

Dr. of Sciences, Prof. P.M. Pakhomov (editor-in-chief),  
Corresponding Member of RAS, Dr. of Sciences, Prof. L.A.Gribov,  
Corresponding Member of RAS, Dr. of Sciences, A.N. Ozerin,  
Corresponding Member of RAS, Dr. of Sciences, A.A. Yaroslavov,  
Dr. of Sciences, Prof. E.V. Chernikova, Dr. of Sciences, Prof. S.V. Bronnikov,  
Dr. of Sciences, Prof. L.I. Voronchihina, Dr. of Sciences, Prof. V.M. Nikolskiy,  
Dr. of Sciences, prof. V.G. Alekseev, Dr. of Sciences, Prof. P.G. Khalatur,  
Candidate of Sciences A.S. Pavlov (executive secretary),  
Candidate of Sciences S.S.Ryasensky, Candidate of Sciences M.A. Feofanova

**Editorial Office:**

Russia, 170002, Tver, 35 Sadovy pereulok,  
Phone: (4822) 58-85-72

*All rights reserved. No part of this publication may be  
reproduced without the written permission of the publisher.*

© Tver State University, 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

К 85-летию Академика Виктора Александровича Кабанова	7
---	---

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Распределение электронной плотности в радикалах алкилсульфинатов Н.П. Русакова, А.Н. Базулев, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов	46
---	----

Влияние электронной структуры катионов ионных жидкостей на мицеллообразование в их водных растворах Н.И. Белоцерковец	56
---	----

Сравнение процесса самоорганизации в растворах L- цистеина и солей серебра на основе H <sub>2</sub> O и D <sub>2</sub> O А.Н. Адамян, Д.В. Вишневецкий, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов.	62
---	----

Изучение морфологии эмульсий методом электронной спектроскопии А.И. Маркова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов	71
--	----

Процессы самоорганизации в низкоконцентрированных водных растворах на основе L-цистеина, ацетата серебра и хлорида натрия Д. В. Аверкин, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов	82
---	----

Спектроскопическое определение содержания фенольных соединений в растениях, подверженных антропогенному влиянию Н.А. Соловьева, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов	95
--	----

Энтальпия образования нитрилов. Численные расчёты и основные закономерности М.Г. Виноградова	107
--	-----

### АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ионоселективный электрод для определения никотиновой кислоты в фармацевтических препаратах Г. И. Мантров, М. А. Феофанова, С.С Рясенский	113
--	-----

Комплексообразование в системе $\text{CeCl}_3 - \text{Na}_4\text{Hep} - \text{H}_2\text{O}$ М.И. Скобин, Т.В. Крюков, М.А. Феофанова, С.С. Рясенский	119
К вопросу оценки качества вазелинового масла по цветовой шкале О.П. Петрова, Е.А. Бровина, Р.А. Молчанова, А.В. Соколов, Т.И. Самсонова, П.М. Пахомов	127

### **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Исследование электропроводности и термической стабильности ионных жидкостей производных $\beta$ -пиколина с неорганическими анионами О.Е. Журавлев, О.С. Ушанова, Л.И. Ворончихина	137
Динамика окисления липидов растительного происхождения И.Ю.Егорова, Н.В.Веролайн	145
Влияние структуры нуклеофила на кинетику образования четвертичных солей аммония Л.И. Ворончихина, В.А. Веролайн, О.Е. Журавлев	150

## CONTENT

### PHYSICAL CHEMISTRY

- The electron density distribution of radicals alkylsulfinate 46  
*N.P. Rusakova<sup>1</sup>, A.N. Bazulev<sup>2</sup>, V.V. Turovtsev<sup>3</sup>, Yu.D. Orlov<sup>2</sup>*
- Influence of electronic structure of cations of ionic liquids on 56  
micelle formation in their aqueous solutions  
N. I. Belotrkovets
- Comparison of the self-organization process in L-cysteine and 62  
silver acetate solution based on H<sub>2</sub>O AND D<sub>2</sub>O  
A.N. Adamyan, D. V. Vishnevetsky, S.D. Khizhnyak, P.M.  
Pakhomov
- Uv spectroscopic method for studying the morpholog y of 71  
emulsions  
A.I. Markova, S.D. Khizhnyk, P.M. Pakhomov
- Self-organization processes in low-concentrated 82  
supramolecular systems based on silver acetate and L-cysteine  
after sodium chloride adding  
D.V. Averkin, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov
- The content determination of plant phenolic compounds 95  
subjected to anthropogenic impact  
N. A. Solovieva, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov
- Enthalpy of formation of nitriles. Numerical calculations and 107  
main regularities  
M.G. Vinogradova

### ANALYTICAL CHEMISTRY

- Ion-selective electrode for determination of nicotinic acid 113  
G. I. Mantrov, M. A. Feofanova, S. S. Ryasenskii
- Complex formation in the system CeCl<sub>3</sub> - Na<sub>4</sub>Hep - H<sub>2</sub>O 119  
M.I. Skobin, T.V. Kryukov, M.A. Feofanova, S.S. Ryasenskiy
- Assessment of quality of paraffin oil by the color scale 127  
O.P. Petrova, E.A. Browina, R.A. Molchanova,  
A.V. Sokolov, T.I. Samsonova, P.M. Pakhomov

**ORGANIC CHEMISTRY**

Study of the electrical conductivity and thermal stability of ionic liquids derivative of $\beta$ -picolinium with inorganic anions O.E. Zhuravlev, O.S. Ushanova, L.I. Voronchikhina	137
Dynamics of oxidation of lipids of vegetable origin I.Y. Egorova, N.V. Verolainen	145
Influence of nukleofila structure on kinetics of education quaternary ammonium salts L. I. Voronchikhina, V.A. Verolainen, O.E. Zhuravlev	150



## **К 85-летию Академика Виктора Александровича Кабанова**



**Заведующий кафедрой  
высокомолекулярных  
соединений  
в период  
1970-2006 гг.**



**Москва, МГУ, 2019**

1 марта 2019 года на химическом факультете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова (МГУ) состоялось совместное заседание Ученого Совета химического факультета МГУ и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, посвященное 85-летию со дня рождения выдающегося российского ученого – академика Виктора Александровича Кабанова.

## Штрихи к портрету В.А. Кабанова

*В.П. Шубаев*

В заполненной Северной химической аудитории химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова собрались члены Ученого Совета химического факультета, члены Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, коллеги, друзья и близкие Виктора Александровича, чтобы отметить 85-летие со дня рождения этого замечательного ученого и прекрасного человека и поделиться своими воспоминаниями о его научной деятельности и главных этапов его жизненного пути.



В этом небольшом очерке, основанном, прежде всего на воспоминаниях учеников и коллег В.А. Кабанова я попытался обобщить



их интересные рассказы, дополнив фотографиями, взятыми из архива кафедры высокомолекулярных соединений, а также любезно предоставленные сыном В.А. Кабанова – Александром Викторовичем, дополненными и собственными фотографиями.

Заседание открыл и.о. декана химического факультета МГУ член-корреспондент РАН, профессор **Степан Николаевич Калмыков**, который отметил ключевую роль академика В.А. Кабанова в становлении и развитии кафедры

высокомолекулярных соединений (ВМС), которой он руководил 36 лет после скоропостижной кончины в 1969 г. своего учителя – академика В.А. Каргина – основателя кафедры ВМС. За время руководства кафедрой Виктор Александрович сумел создать высококвалифицированный, активно-работающий коллектив сотрудников – кандидатов и докторов химических наук, успешно приумножая тем самым традиции Каргинской школы полимерщиков. Кафедра ВМС стала одним из ведущих мировых центров в области исследования высокомолекулярных соединений и подготовки дипломированных специалистов и кадров высшей квалификации.



В своем вступительном слове Вице-президент РАН академик **Алексей Ремович Хохлов** подчеркнул ведущую роль В.А. Кабанова в развитии, как фундаментальных проблем, так и практических приложений не только в области физикохимии высокомолекулярных соединений, но и в исследованиях биологических систем. Он также напомнил о значительной помощи В.А. Кабанова в распределении сотрудников кафедры ВМС на только что организованную кафедру А.Р. Хохлова на физическом факультете и предоставлении возможности проведения ими экспериментальных работ на кафедре ВМС.

Начиная с 90х годов А.Р. Хохлов постоянно ощущал поддержку В.А. Кабанова при проведении научных исследований, получении грантов и особенно при его выборах в член-корреспонденты и действительные члены академии РАН (фото 1).

**Фото 1.**



А.Р. Хохлов особо подчеркнул, что девяностые годы были весьма тяжелыми для российской науки. Кроме трудностей с финансированием наша наука постоянно обескровливалась отъездом многих активно-работающих ученых за рубеж. Виктор Александрович переживал, но не сдавался, по возможности, создавая на своей кафедре благоприятные условия для будущей работы молодых эффективно- работающих ученых. После кончины Виктора Александровича (31 марта 2006) в Научном совете по ВМС РАН (которым раньше руководил В.А. Кабанов и еще при его жизни передал его руководство А.Р. Хохлову) было получено огромное число писем с выражением соболезнования из многих стран мира. В том же году, учитывая ключевую роль В.А. Кабанова в развитии науки о полимерах, Европейский полимерный конгресс организовал специальное заседание, посвященное памяти В.А. Кабанова. В 2009 г. к его 75-летию вышел специальный номер журнала «Высокомолекулярные соединения», посвященный тем научным направлениям, которыми он руководил.

По мнению А.Р. Хохлова В.А. Кабанов был одним из несомненных лидеров мировой науки о полимерах, и его работы еще долго будут оказывать громадное влияние на развитие науки о полимерах как у нас в стране, так и во всем мире.

Президент химического факультета академик **Валерий**



**Васильевич Лунин** рассказал о заслугах В.А. Кабанова в его учебной и научно-организационной деятельности в Московском университете. Будучи деканом химического факультета, в период, когда В.А. Кабанов заведовал кафедрой ВМС, В.В. Лунин неоднократно ощущал значительную поддержку В.А. Кабанова во всех важнейших делах факультета. Так при выборах декана химического факультета в 1992 году, среди других достойных кандидатов на этот пост, В.А. Кабанов убедительно выступил в пользу

профессора В.В. Лунина, который впоследствии своей активной и напряженной работой доказал справедливость выбора аргументов Виктора Александровича в пользу В.В. Лунина (фото 2).

Перечисляя научные заслуги Виктора Александровича, обладателя высших наград за научные достижения – Государственная премия РФ, Ленинская премия СССР, Премия имени акад. С.В. Лебедева АН СССР, Ломоносовская премия МГУ, и наконец, Демидовская премия, Валерий Васильевич особо отметил два очень

важных практических результата использования научных идей В.А. Кабанова. **Во-первых**, это разработка и внедрение технологии производства полипропиленовых пленочных нитей с повышенными прочностными характеристиками для сельского хозяйства (т.н. сеновязальный шпагат).

**Фото 2.**



Декан химического факультета МГУ – В.В. Лунин. Зав. кафедрой ВМС – В.А. Кабанов.

Этой работой руководил В.А. Кабанов совместно с лабораториями профессоров Н.Ф. Бакеева, А.Л. Волынского и В.И. Герасимова, а также Тверским Университетом: проф. А.С. Чеголя и проф. П.М. Пахомов. **Во-вторых**, это успешное применение рецептур полиэлектролитных комплексов для защиты от миграции радиоактивной пыли и загрязнения в зоне аварии Чернобыльской атомной станции. В этих работах В.А. Кабанов совместно с сотрудниками кафедры ВМС (проф. А.Б. Зезин, проф. И.М. Паписов и к.х.н. Л.Б. Строганов) сами принимали непосредственное участие (фото 3). Как организатор и непосредственный исполнитель этих работ академик В.А. Кабанов был награжден Орденом Трудового Красного Знамени (1986) (фото 4).

**Фото 3.**



В. Кабанов, А. Зезин, И. Паписов и Л. Строганов. В зоне Чернобыльской АЭС



В.А. Кабанов среди сотрудников кафедры ВМС после вручения ордена Трудового Красного Знамени в Кремле. 1986  
Слева направо: В. Шibaев, К. Дулевич, А. Зезин, В. Смирнов, П. Козлов, В. Кабанов, Н. Платэ, Н. Бакеев, Ю. Кузяков (декан химфака 1981-1992)

«Сочетание новых научных идей и нацеленность на них практическую реализацию были, бесспорно, основными качествами Виктора Александровича – признанного лидера мировой полимерной науки» – заключил свое выступление В.В. Лунин.



Обстоятельный доклад о научных направлениях работ В.А. Кабанова с сотрудниками и последующем развитии этих исследований представил ученик Виктора Александровича – заведующий кафедрой ВМС член-корреспондент РАН профессор **Александр Анатольевич Ярославов**. Как отметил докладчик в качестве основных, выбранных В.А. Кабановым направлений, преобладали работы, посвященные изучению интерполимерных реакций с участием синтетических водорастворимых полимеров, которыми В.А. Кабанов наиболее активно занимался в последние годы. Именно эти исследования были положены в основу новых научных направлений, разрабатываемых на кафедре в лаборатории нанобиоструктур, руководимой А.А. Ярославовым. Высоко оценивая работы В.А. Кабанова, проводимые им совместно со своими ближайшими сотрудниками чл-корр. РАН проф. **Зезиным Александром Борисовичем** и профессором **Владимиров Глебовичем Сергеевым** (фото 5) в области исследования строения и свойств

растворов комплексов полиэлектролитов, а также с поверхностно-активными веществами (ПАВ), изучения конформационного поведения комплексов ДНК позволили В.А. Кабанову прийти к важному заключению о том, что компактизация ДНК является внутренним свойством незаряженной двойной спирали ДНК. Эта работа вышеуказанных авторов была отмечена Ломоносовской премией – высшей наградой Московского университета (1999).

Фундаментальные работы В.А. Кабанова, впервые предложившего использовать полиэлектролитные комплексы для изучения иммунологических процессов при введении синтетических полиэлектролитов в иммунную систему животных позволили создать новые лекарственные препараты. В совместных работах В.А. Кабанова с иммунологами (академики Р.В. Петров и Р.М. Хаитов) было обнаружено более 100 кратное усиление иммунного ответа при введении конъюгатов чужеродных белков и полиэлектролитов. Эти работы были первыми успешными результатами использования полиэлектролитов для создания новых лекарственных препаратов и лечения болезней. Разработка научных основ создания полимер-субъединичных иммуногенов и вакцин нового поколения с использованием синтетических полимеров легла в основу получения **нового поколения полностью синтетических иммуногенов, таких как полиоксидоний и противогриппозная вакцина гриппол** (Государственная премия, 2001) (фото 5).

**Фото 5.**



*Слева направо: В.А. Кабанов, А.Б. Зезин, В.Г. Сергеев*

Александр Анатольевич особо подчеркнул, что с 2007 года полиоксидоний включен Минздравом РФ в список жизненно-необходимых и важнейших лекарственных препаратов. По версии Russian Pharma Awards в 2016-2018 гг. этот препарат стал победителем в номинации «Препарат выбора для лечения и профилактики ОРВИ и гриппа для детей»

## ОБЛАСТИ НАУЧНЫХ ИНТЕРЕСОВ В.А. КАБАНОВА



Выдающиеся работы В.А. Кабанова, академика Р.В. Петрова, а также ряда ученых Института иммунологии за разработку указанных препаратов были удостоены Демидовской премии (2001) – старейшей в России научной награды, утвержденной в первой половине XIX века (фото 6).



Фото 6.

Академики В.А. Кабанов и Р.В. Петров после вручения Демидовской премии.



Заведующий лабораторией химический превращений полимеров кафедры ВМС член-корреспондент РАН профессор **Валерий Петрович Шibaев**, проработавший более 60 лет бок о бок с Виктором Александровичем на одной кафедре и более 30 лет бывший его заместителем, посвятил свое выступление краткому анализу его научной и творческой деятельности<sup>1</sup>. По моему мнению, в основе крупных научных достижений В.А. Кабанова лежала безграничная любовь к науке и научному творчеству. Его первые

научные работы, посвященные изучению твердофазной полимеризации при низких температурах (часто со взрывом) были основаны на сложных экспериментах, которые он тщательно готовил и блестяще проводил их сам, заражая своим энтузиазмом самых близких учеников – Виталия Павловича Зубова и Ивана Михайловича Паписова (фото 7, 8). Работая в той же самой лабораторной комнате, я неоднократно мог наблюдать за четко-слаженной постановкой эксперимента этой троицы; очень часто сюда заглядывал и Валентин Алексеевич Каргин, любясь

<sup>1</sup> Далее текст дается в авторской интерпретации.

не только эффектными и красивыми процессами полимеризации, но и стекловидными успехами молодых сотрудников.

Экспериментальное мастерство Виктора Александровича, его умение манипулировать в вакууме при низких температурах молекулярными пучками мономеров, растворителей и катализаторов послужило ему хорошей школой для последующих не менее сложных экспериментов по комплексо-радикальной и матричной полимеризации. Эти первые достаточно сложные научные исследования, требующие высокой тщательности в их проведении, легли в основу его последующих работ. Виктор Александрович всегда требовал от своих учеников упорно добиваться своей цели. При постановке всех своих научных работ и обсуждении чужих исследований В.А. Кабанов четко формулировал основную идею работы, намечая план ее реализации. Важно отметить, что, прежде всего его интересовала научная значимость, как своего, так и чужого исследования. Вспоминаются его частые замечания при обсуждении научных докладов на кафедре, его вопросы на научных семинарах и при защите диссертаций. Как и его учитель Валентин Алексеевич Каргин, Виктор Александрович всегда требовал четкой и ясной формулировки идеи работы. Эта идея, кроме того, должна быть сформулирована коротко и ясно.

**Фото 7.**



В.А. Кабанов и его первый дипломник Виталий Зубов (1959).  
В.А. Каргин часто присутствовал при экспериментах.

Во время работы (в 50-60 годы) в старом здании кафедры ВМС, которая размещалась всего в семи комнатах, несмотря на тесноту помещений, была создана удивительная дружная команда сотрудников, аспирантов и студентов. Поскольку различие в возрасте всего контингента кафедры (помимо В.А. Каргина, П.В. Козлова и С.Я. Мирлиной) не превышала 3-4 лет, общение между микрошефами (В. Кабанов, Н. Платэ, Н. Бакеев) и их подопечными устанавливалось очень легко и быстро, что позволяло не только обращаться друг к другу на «ты», но и откровенно и самое главное критически обсуждать совместно, как чужие, так и собственные работы (фото 9). Обычно это происходило в коридоре, где стоял единственный на кафедре телефон, где можно было покурить и, если требовалось позвонить для разрешения всех вопросов, касалось ли это взаимодействия с учебной частью факультета, его администрацией или отделом снабжения.

**Фото 8.**



И.М. Паписов, В.А. Кабанов, В.П. Зубов

По существу, такой паритет был основным принципом работы, что, безусловно, способствовало не только повышению активности студентов и аспирантов, но и результативности их работы. Однако, это не значит, что все сотрудники и студенты «варились в собственном соку»; но все мы в то время действительно испытывали «журнальный голод». В мировой литературе существовало только два полимерных журнала – «J.Polymer Science» и «Die Macromoleculare Chemie», что очень затрудняло получение научной информации. Появление журнала «Высокомолекулярные соединения», который был основан В.А. Каргиным в 1959 г, и чья редакция находилась в его кабинете на кафедре, несколько спасало положение. К счастью, В.А. Каргин сумел договориться с профессором Бруклинского университета Германом Марком (США) редактором «J.Polymer Science» о пересылке

корректур статьи, готовившихся к печати на адрес В.А. Каргина в НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

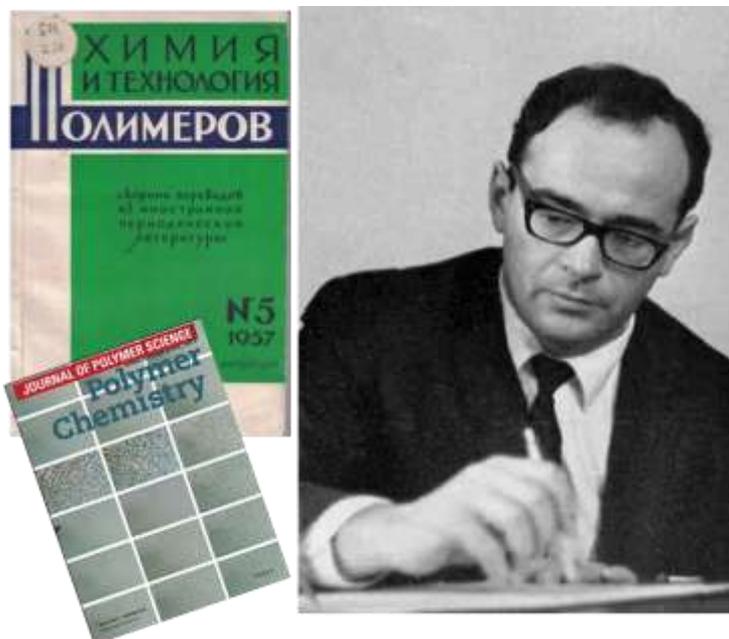
**Фото 9.**



Старый корпус кафедры ВМС, «курилка»: В.А. Кабанов, В.П. Шibaев, Н.Ф. Бакеев

Этот «источник» научной информации В.А. Каргин регулярно привозил на кафедру и первым его «поглотителем» был Виктор Александрович (фото 10).

**Фото 10.**



В.А. Кабанов – подготовка статей и переводов.

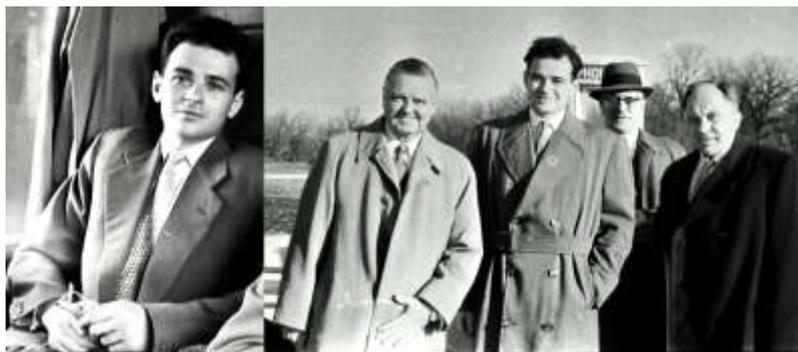
Он, как правило, первым «захватывал» этот огромный пакет и от корки до корки прочитывал все статьи, отбирая что-то себе для перевода, и рекомендуя некоторые из них кому-то из сотрудников. Потом эти переводы публиковались в специальном журнале «Химия и технологии полимеров», издаваемым издательством «Мир», а переведенные аннотации всех статей журнала быстро публиковались в журнале «Высокомолекулярные соединения».

Вот именно на этом этапе Виктор Александрович, бесспорно, занимал активную лидирующую позицию. Знакомясь практически со всем содержанием номеров этого ведущего международного журнала, он как губка, впитывал в себя содержащиеся последние свежие научные результаты. Это не только расширяло багаж его научных знаний, но и повышало научную эрудицию. Обладая прекрасной памятью, он часто помогал сотрудникам не только своей родной кафедры, но и исследователям других организаций. Он всегда щедро делился своими знаниями, как с российскими, так и зарубежными исследователями. Его выражение «в науке можно обокрасть только нищего» уже давно стало очень популярно среди полимерщиков.

Именно этот период 50-70 годов следует, вероятно, отнести к так называемому наиболее «плодотворно-накопительному» периоду его творчества, когда им создавался тот необходимый научный багаж, который в дальнейшем так широко и щедро раскрылся в его дальнейшей научной деятельности. Это был тот благоприятный для него период научного творчества, когда он еще не был отягощен административно-организационными делами.

Значительным дополнением к этому начальному этапу его творческой деятельности следует отнести научные командировки В.А. Кабанова за рубеж. Его первая поездка в США (фото 11), в возрасте 22 лет в составе научно-технической делегации ученых и чиновников, инициированная академиком В.А. Каргиным, предоставила Виктору Александровичу исключительную возможность встретиться с известнейшими учеными полимерщиками США – профессорами Г. Марком, М. Гудманом, Ч. Овербергером, Г. Моравцем (фото 12). Эта блестящая полимерная плеяда профессоров, работавшая в Бруклинском политехническом институте, сыграла, по признанию самого В. Кабанова, исключительную роль в становлении его как ученого. Несомненно, что В.А. Каргин оказывал всемерную поддержку своему молодому ученику, отдавая должное его страстному увлечению наукой и широкой эрудиции.

**Фото 11.**



Первая командировка В.А. Кабанова в США в составе делегации от Академии наук СССР (1956 г.)

**Фото 12.**



Бруклинский политехнический институт (БИП), Нью-Йорк, 1964  
1-й слева - М. Гудман, 5-й справа - Г. Моравец, 4-й справа В. Кабанов, 3-й справа - В. Каргин, 1-й справа Ч. Овербергер.

**Фото 13.**

Свидетельством этому является участие двух учеников Каргина – Виктора Кабанова и Николая Платэ в качестве приглашенных докладчиков на Международный симпозиум по полимерам, впервые состоявшимся в Москве в 1960 году, в котором участвовало около 1500 участников, среди которых 600 иностранцев. Среди участников Симпозиума известнейшие полимерщики мирового уровня (Г. Марк и П. Дати (США), Дж. Натта (Италия), В. Керн (ФРГ), Д. Бемфорд (Англия), Д. Сметс (Бельгия)), многие из которых впоследствии стали коллегами и друзьями советских ученых и в том числе Виктора Кабанова. Чуть позже в



Пленарная лекция  
В.А. Кабанова. 1966

1966 году В.А. Кабанов получает приглашением представить **пленарную лекцию** на другом международном симпозиуме по макромолекулярной химии в Японии (Токио – Киото) (фото 13). Эта лекция, во многом была посвящена проблемам полимеризации химически-активированных мономеров, которыми так интересовался В.А. Кабанов в начале своего научного пути.

После блестящего выступления на этом симпозиуме, который принес ему широкое признание среди ведущих химиков-полимерщиков всего мира, у Виктора Александровича начинается весьма активный период его научной и публикационной деятельности. В Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Академии наук СССР он создает научную группу, где начинает работы по матричной полимеризации, включая полимеризацию ионизирующихся полимеров совместно с О.В. Каргиной и В.А. Топчиевым. Результаты работ этого периода и последующих 70-х годов были опубликованы более чем в 150 статьях и книгах «Комплексно-радикальная полимеризация» (совместно с В.П. Зубовым и Ю.Д. Семчиковым) и «Полимеризация ионизирующихся мономеров» (совместно с Д.А. Топчиевым). Научные достижения В.А. Кабанова получают широкое признание и в 1968 году он избирается членом-корреспондентом Академии наук СССР.

**Фото 14.**



Сотрудники кафедры ВМС перед новым корпусом «А».

Слева направо: Л. Венгерова, В. Пшежецкий, В. Кабанов, И. Паписов, Н. Платэ, В. Зубов, В. Каргин, Л. Валуев, В. Шибасев, С. Мирлина, А.Р. Муса (аспирант, Египет)

Благодаря переезду в новое здание кафедра значительно расширяет свои площади, появляется новое оборудование, создается общефакультетский практикум по ВМС, происходит формальное закрепление существующих научных групп в виде научных лабораторий. Фото 14 показывает В.А. Каргина с группой сотрудников перед новым корпусом, а на фото 15 одна из последних фотографий Валентина Алексеевича в окружении своих ближайших учеников.

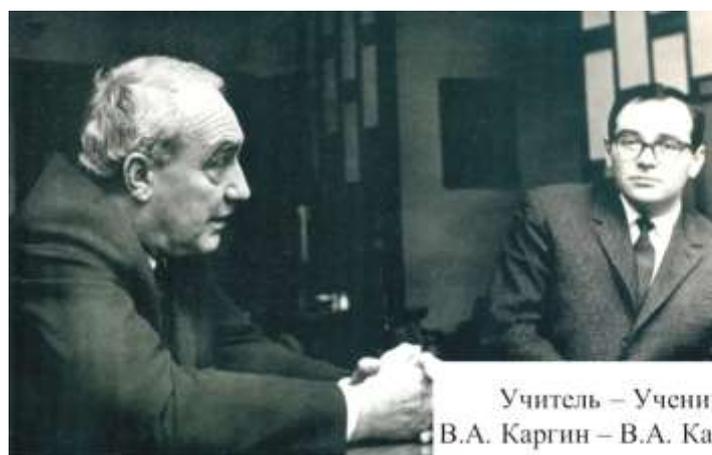
**Фото 15.**



Н.Бакеев, Н. Платэ, В. Кабанов, В. Шibaев, В.А. Каргин

В 1970 году, после скоропостижной кончины своего учителя Виктор Александрович Кабанов становится заведующим кафедрой ВМС, которой он успешно руководил до конца своей жизни. Фото 16 может рассматриваться как бы напутствие учителя своему ученику.

**Фото 16.**



Учитель – Ученик.  
В.А. Каргин – В.А. Кабанов.

На посту заведующего кафедрой В.А. Кабанов значительно расширяет область своих научных интересов, вовлекая в эти работы лабораторию

полиэлектролитов кафедры ВМС (заведующий лабораторией чл-корр. РАН профессор **А.Б. Зезин**, кхн. В.Б. Рогачева) (фото 17) и активно сотрудничает с лабораторией структуры полимеров (зав. лабораторией академик **Н.Ф. Бакеев**, чл-корр. РАН **А.Л. Волинский** и профессор **В.И. Герасимов**), подключая к этой работе и Тверской университет (проф. **А.С. Чеголя** и проф. **П.М. Пахомов**) (фото 18).

**Фото 17.**



Слева направо: В.А. Изумрудов, В.Б. Рогачева, Н. Кабанов, В.А. Касаикин, А.Б. Зезин, Т. Бронич, Ж.Г. Гуляева, Т. Бронич, Р.И. Коллюжная и др.

**Фото 18.**



А.Л. Волинский, В.И. Герасимов, П.М. Пахомов

Результатом такого творческого объединения явилась разработка технологии получения т.н. сеновязального шпагата на основе полипропиленового волокна, до сих пор используемого в народном хозяйстве. Нельзя также не упомянуть и работы Виктора Александровича с проф. **Сергеем Алексеевичем Аржаковым** (фото 19), бывшим в то время директором НИИ им. В.А. Каргина в г. Дзержинске, где разрабатывались проблемы создания ударопрочных авиационных

стекло на основе полиметилметакрилата. Только перечисление этого небольшого спектра научных исследований свидетельствует о глубоком проникновении В.А. Кабанова в любимую им область высокомолекулярных соединений, показывает широкий кругозор этого замечательного ученого.

*Фото 19*



В.А. Кабанов, Н.Ф. Бакеев, С.А. Аржаков

В 1987 г В.А. Кабанова избирают действительным членом Академии наук. Являясь одним из ярких лидеров мирового сообщества полимерщиков В.А. Кабанов становится первым российским ученым, избранным президентом Макромолекулярного отделения Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) на период 1977-1982 гг. (фото 20)

*Фото 20.*



В.А. Кабанов расширяет круг своих научных интересов, и создает группу т.н. биомиметики, одной из задач которой становится изучение процессов, происходящих в биологических системах – взаимодействий полиэлектролитов с коллоидными частицами, а также частицами, имитирующими клетки (фото 21). Впоследствии это направление будет активно развиваться в работах его ученика – профессора член-корр. РАН Александра

Анатольевича Ярославова на примере изучения биологических мембран и липосом, разработки т.н. мультилипосомных контейнеров.

*Фото 21.*



Обсуждение научных проблем в группе В.А. Кабанова.

Слева направо: Э. Кунина, В. Кабанов, А. Ярославов, С. Кучанов, Е. Ярославова, А. Рахнянская, Т. Лебедева и др.

Следует особо отметить, что научный авторитет Виктора Александровича создавался не за счет его участия в международных организациях и высокого положения в российской науке, а за счет высочайшего профессионализма – в мире полимеров у него не было неопознанных тайн. И если в ходе дискуссии со студентами и своими коллегами он что-то не понимал, с чем-то не соглашался, то всегда четко и ясно формулировал свою позицию, последовательно отстаивая свою точку зрения.

*Фото 22.*

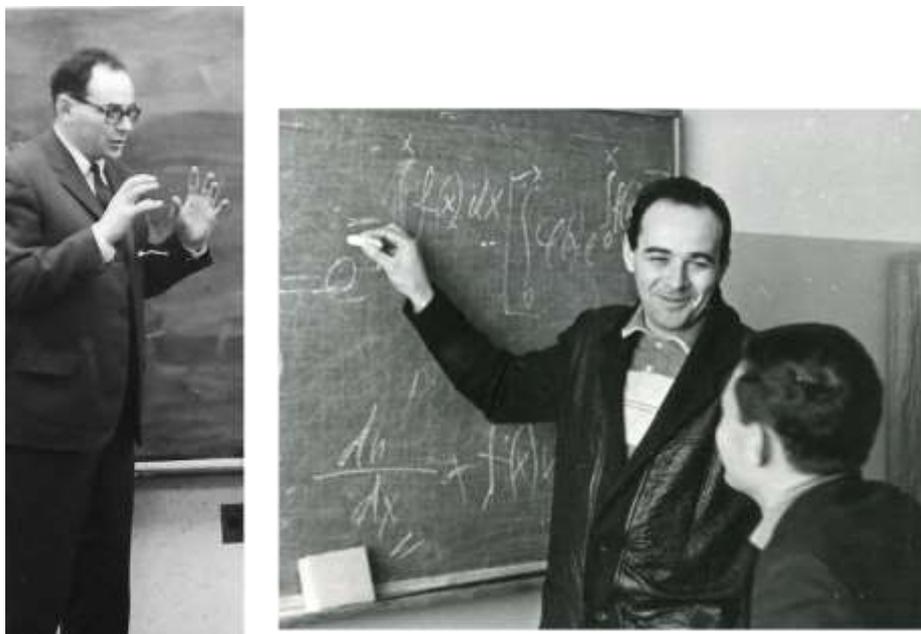


В.А. Кабанов со студентами кафедры, 1983 год.

Слева направо: Синани В., Сапрыгин О., Тальрозе Р., Миславский Б., Кабанов В.А., Аржаков М., Бекиш Е., Думаневич Н., Батракова Е.

С ним было трудно спорить, поскольку, как правило, его логика была настолько убедительной, так что противная сторона, в конце концов, принимала его позицию (фото 22, 23).

**Фото 23**



Дискуссии В.А. Кабанова с коллегами

В.А. Кабанов обладал удивительным умением привлекать к себе внимание аудитории во время своих лекций, совещаний и даже простых выступлений. Лекции и научные доклады Виктора Александровича всегда отличались стройной научной логикой изложения, точной формулировкой основных идей и положений и всегда сопровождалась хорошо-подобранными иллюстрациями, которые максимально ясно демонстрировали основные мысли, излагаемые в докладе. Обычно он очень тщательно продумывал и готовил свои выступления. Более того, овладев в последние годы работой на компьютере, он не раз с удовольствием демонстрировал мне картинки-слайды, подготовленные им самим для выступления с докладом (фото 24).

**Фото 24.**



Академик В.А. Кабанов и профессор В.П. Шибасев, кафедра высокомолекулярных соединений. (февраль, 2006 г.)

Несмотря на принципиальность в отстаивании своих научных позиций Виктор Александрович был исключительно доброжелательным и внимательным человеком. Одна из важнейших черт его характера заключалась в уважении человеческого достоинства; он очень легко находил общий язык в общении с коллегами разного возраста и любых национальностей. Особенно ярко это проявлялось во время конференций, когда можно было наблюдать В.А. Кабанова в окружении исследователей, аспирантов, научных сотрудников и профессоров. Несмотря на, как правило, ограниченное время подобных дискуссий, Виктор Александрович мог подробно обсуждать заинтересовавшие его проблемы, идеи и даже чужие результаты, не считаясь со временем. В этом проявлялась не только его явная любовь к познанию чего-то нового, но и стремление помочь дискутирующему с ним коллеге, уважении к его точке зрения, и дать свою, очень часто более правильную интерпретацию чужих результатов. Вот это соучастие, которое вероятно сродни «сопереживанию» являлось одной из важнейших характерных черт В.А. Кабанова и неоднократно проявлялось в его общении со своими коллегами по работе,

отечественными и зарубежными учеными. Приведу лишь два примера, относящиеся к разным периодам наших совместных командировок с Кабановым.

В апреле 1979 г. в США на Гавайских островах в Гонолулу проходила очередная конференция Американского химического общества (ACS), на которую в качестве докладчиков были приглашены В.А. Кабанов и Н.А. Платэ. В это время я также находился в США в рамках полученной мной трехмесячной командировке по стипендии Фулбрайта, читая лекции в Университете г. Лоуэлла (позже он был переименован в филиал Массачусетского Университета) по приглашению проф. Алекса Блюмштейна. Будучи соавтором доклада Николая Альфредовича, я тоже получил приглашение на эту конференцию и мы все втроем встретились в Гонолулу, где не только активно участвовали в работе ряда полимерных секций, но и прекрасно провели weekend в этом райском уголке Тихого океана (фото 25).

**Фото 25.**



Конференция Американского химического общества (ACS) в Гонолулу (Гавайские острова, США, 1979 г.).

Участники и докладчики – В.А. Кабанов, Н.А. Платэ, В.П. Шibaев – в зале заседаний и на пляже по окончании конференции.

Трое русских участников в таком удаленном от СССР месте, безусловно, привлекли повышенное внимание американцев к нашим докладам. Работа, доложенная Виктором Александровичем, по матричной полимеризации ионизирующихся мономеров, привлекла многих зарубежных ученых и В.А. Кабанов получил приглашение от декана химического факультета «моего» Университета в Лоуелле проф. Джозефа Саламоне (Joseph Salamone) посетить университет и прочитать лекцию в этом университете. Недостаточно сказать, что эта лекция имела огромный успех, она продемонстрировала насколько велик научный задел советских исследователей, и как далеко они ушли

вперед от американцев, особенно в плане понимания и разработки кинетических закономерностей матричной полимеризации. В.А. Кабанова забросали вопросами, и он терпеливо и исключительно деликатно рассказывал о достижениях советских исследователей, и некоторых «огрехах» американских ученых работающих в близких направлениях. На следующее утро у нас была запланирована экскурсионная поездка по побережью Атлантики, но захвативший в гостиницу за нами проф. Дж. Саламоне, начал задавать Виктору Александровичу массу вопросов по теме его вчерашней лекции. Конечно Кабанов с интересом втянулся в этот разговор и заинтересовавшись полученными американскими результатами, не менее двух часов давал свою интерпретацию этим данным, предлагая постановку новых экспериментов, чтобы убедиться в правильности только что предложенных им объяснений. Конечно, поездка по побережью была сорвана, но Виктор Александрович, по-моему, получил огромное удовольствие от этой неожиданной дискуссии, которая подтвердила его очку зрения. Саламоне в своей следующей статье выразил признательность Кабанову за высказанные им критические замечания и новые идеи.

Именно в этом проявилась вся научная натура Кабанова. Его заинтересовали чужие результаты, и он, не считаясь со временем, предложил свою интерпретацию. В научном «багаже» Виктора Александровича было немало новых оригинальных идей, которые могли бы быть использованы для разработки новых направлений.

Другой пример широчайшей эрудиции В.А. Кабанова, подкрепленный его научной работоспособностью относится к нашей совместной командировки в Южную Корею в начале 1991 г. Отношения с южнокорейскими учеными только начинали налаживаться и, несмотря на недавний инфаркт, Виктор Александрович решил использовать возможность посетить эту страну. Доктор Юн-Сук Ко (Yoon Suk Ko) директор научного центра фирмы SKC (фото 26), занимающийся разработкой полимерных материалов для аудио- и видеотехники, посетил нашу кафедру и познакомившись с ее научно-исследовательской деятельностью пригласил нас на двухнедельную поездку в Южную Корею для ознакомления с ведущими научными центрами и университетами, работающими в области полимеров и выступления с лекциями. Это была очень интересная, но и очень напряженная поездка. За две недели мы посетили четыре крупных научных центра в Сеуле, Сувоне и Пхохане, такие как SKC, LG (Lucky-Goldstar), Yukong три завода по производству пленки для аудио- и видеоаппаратуры, три университета в Сеуле и Пхохане и крупнейший Корейский институт науки и технологии (KIST).



В.А. Кабанов, д-р Юн-Сук-Ко (Yoon-Suk-Ko), В.П. Шibaев и сотрудники фирмы

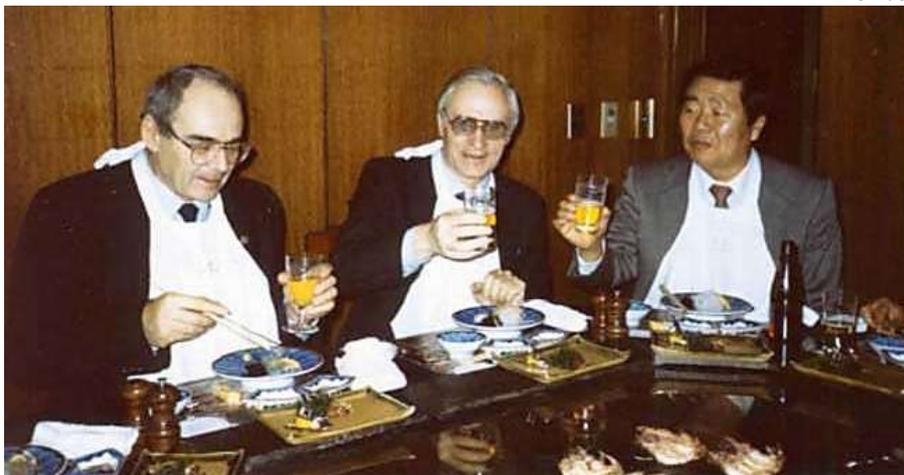
Основным местом нашего пребывания был Сеул, откуда в 8.00 часов утра нас на машине везли в соответствующие научные центры. Иногда в один и тот же день нам приходилось читать лекции в разных местах и, едучи в машине (переезжая из одного города в другой), мы с трудом успевали разложить по порядку наши слайды в соответствии с тематикой следующей лекции. Помимо лекций, естественно, надо было успеть обсудить интересующие нас проблемы, наметить возможные направления совместных исследований, познакомиться с научной тематикой и образовательными программами научных центров.

Я впервые был в такой длительной командировке с Виктором Александровичем и, в полной мере, смог оценить не только широту и глубину его научных интересов, но и удивительное обаяние его личности. Как правило, с первых же минут разговора с южнокорейскими учеными, они проникались к нему огромным уважением, ценили его умение внимательно слушать собеседника и очень ненавязчиво предлагать свое решение тех вопросов, которые у них возникали. Кабанов не «выстраивал» свои взаимоотношения с южнокорейскими собеседниками, он искренне интересовался результатами их работ, а они, подбадриваемые его не наигранным

интересом, втягивались в этот дружеский разговор и обсуждение интересующих их проблем.

Две приведенные здесь фотографии показывают наши встречи с южнокорейскими учеными. Природное обаяние и деликатность в общении с исследователями разного ранга несомненно были одной из привлекательных черт Виктора Александровича. И только поздно вечером, возвращаясь после очередного «обеда» (точнее банкета), обычно завершающего наши визиты в корейском ресторане (фото 27), я видел как нелегко ему дается умение сохранять самообладание и хорошую физическую форму на протяжении всех дней нашего пребывания в Корее. В результате этой поездки были установлены очень важные контакты с южнокорейскими учеными, директорами и менеджерами ряда компаний, что впоследствии позволило начать совместные исследования с фирмами LG и SKC, а позже и фирмой “Samsung”, организовавшей совместную лабораторию с нашей кафедрой по исследованию жидкокристаллических полимеров (фото 28).

**Фото 27.**



Обед в корейском ресторане. В.А. Кабанов, В.П. Шibaев и д-р Юн-Сук-Ко

Несмотря на высокий научный статус В.А. Кабанова – члена Президиума РАН, академика-секретаря Отделения химии и наук о материалах, Виктор Александрович был исключительно доброжелательным и внимательным человеком. Люди тянулись к нему, чувствуя его притягательность и стремление к взаимному общению. Его квартира в доме на Ломоносовском проспекте, а позднее и дача в Новодарьино славились своим гостеприимством и, благодаря его жене – очаровательной Асе Арамовне (бывшей балерине Большого театра), создавали удивительно непринужденную атмосферу.

**Фото 28.**



Открытие совместной лаборатории кафедры ВМС и научного отдела компании «Samsung» (Advanced Institute of Technology, Electronic Materials Lab).  
Фото слева: Президент (Dr. Jong Yong Yun) вручает проф. В.П. Шибяеву сертификат на руководство лабораторией. Фото справа: Президент и вице-президент компании, В.П. Шибяев.

Виктор Александрович всегда выступал в роли гостеприимного хозяина, и его гости надолго сохраняли теплоту и обаяние этих удивительных встреч (фото 29, 30).

**Фото 29.**



В гостях у В.А. Кабанова на даче в Новодарьино, 1988.  
Слева направо: проф. И. Осада (Япония), проф. М. Альетто (Италия), чл-корр. В.П. Шибяев, академик В.А. Кабанов, академик В.В. Лунин

Кончина В.А. Кабанов – это тяжелая утрата для всех – его семьи, коллег, с которыми он работал, множества друзей, которых он искренне любил. Светлая память об этом замечательном человеке навсегда сохранится в сердцах и доброй памяти всех тех, кто знал Виктора Александровича.

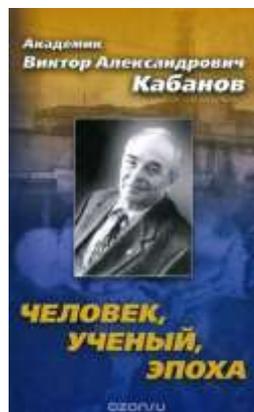
**Фото 30.**



Новодарьино, 1996 г.  
В.А. Кабанов с женой и любимой  
внучкой Машей.

Семейное застолье на даче, Новодарьино, 2002 г.  
Слева направо: А. А. Нерсесова (супруга), М.А.  
Кабанова (внучка), проф. И. Осада, В.А.  
Кабанов, Е.В. Кабанова, и водитель А.И.  
Клименко с внуком.

Заключая свои воспоминания о В.А. Кабанове от лица всех присутствующих сегодня на этом памятном собрании проф. В.П. Шibaев поблагодарил его сына **Александра Викторовича Кабанова**, который смог собрать воспоминания людей, знавших В.А. Кабанова и издать замечательную книгу, посвященную своему отцу.



В своем выступлении академик **Александр Александрович Берлин**, который познакомился с Виктором Александровичем в шестидесятых годах, будучи еще студентом МФТИ, отметил исключительную широкую эрудицию и творческий интерес Кабанова к проблемам, казалось бы, в то время достаточно далеких от химии полимеров. Несмотря на различие в возрасте и научном положении, заметил А.А. Берлин, Кабанов проявлял неподдельный интерес к проблемам химических закономерностей процессов полимеризации, обращаясь за помощью к работам Николая Сергеевича Ениколопова, который, как и Берлин, принадлежал к школе академика Н.Н. Семенова. Будучи блестящим и весьма разносторонним ученым В.А. Кабанов прекрасно разбирался не только в различных проблемах химии, но также и в биологии. Его работы проводились, как теперь часто говорят, в междисциплинарной области полимерной химии и биологии, и не случайно эти исследования завершились созданием противогриппозной сыворотки «Гриппол», удостоенной Государственной премии.



Неоднократно, участвуя совместно с В.А. Кабановым в российских и Международных научных конференциях и симпозиумах, Александр Александрович подчеркнул прекрасное умение Кабанова владеть вниманием аудитории. Виктор Александрович был прекрасным лектором, артистически читал свои доклады и лекции, которые очень часто «рождали» новые идеи и направления. С другой стороны, с ним было интересно присутствовать как на научных конференциях, так и разнообразных совещаниях, он всегда очень быстро находил самое главное, обращал на это свое внимание и очень часто предлагал собственную интерпретацию.

По мнению А.А. Берлина, Виктор Александрович, руководя Научным советом РАН по высокомолекулярным соединениям, во многом определял развитие полимерной науки в стране. Он всегда был в курсе мировых тенденций, как в фундаментальных исследованиях, так и в их практической направленности.

Руководимая им кафедра высокомолекулярных соединений, безусловно, принадлежит к лучшей отечественной школе полимеров. Виктор Александрович Кабанов сыграл определяющую роль в том, что кафедра ВМС стала выдающимся научным центром, на которой выросло огромное количество прекрасных специалистов, которые сегодня работают во многих странах мира, продолжая традиции Каргинской школы полимерщиков, среди которых ведущая роль принадлежит Виктору Александровичу Кабанову.



Интересными воспоминаниями о молодых годах работы В.А. Кабанова поделились одни из его первых учеников – выпускники кафедры 1959 г. профессор **Виталий Павлович Зубов** (заведующий лабораторией полимеров для биологии Института биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН (ИБХ) и профессор **Гелина Павловна Андрианова** (бывшая заведующая кафедрой химии и технологии



полимерных материалов и нанокompозитов Российского государственного университета имени А.Н. Косыгина – бывший Московский государственный текстильный университет им. А.Н.Косыгина).

Оба бывших первых ученика В.А. Кабанова, который совместно с В.А. Каргиным был руководителем их дипломных работ, с большой теплотой рассказали о своих впечатлениях о работе с Виктором Александровичем в 50-60 годы. Оба ученика В.А. Кабанова, уже давно ставшие профессорами и проработавшие заведующими кафедрами в своих институтах, прежде всего, говорили о том, какое огромное впечатление произвел на них В.А. Кабанов своей увлеченностью к науке. На научные темы он мог говорить в любое время дня и ночи; сложные эксперименты, которые его ученики в лаборатории очень часто заканчивали поздно вечером, проходили при участии Виктора Александровича, который сам, участвуя во многих экспериментах, не уходил домой до окончания важных опытов. Работа в старом здании кафедры, несмотря на достаточно тесные помещения, в то же время создавала очень дружескую атмосферу взаимной поддержки и близкого общения

студентов с Виктором Александровичем, которого студенты часто называли просто Витюшей.

Группа В.А. Кабанова включала также **Ивана Михайловича Паписова** (фото 8); при этом формальные отношения типа «микрошеф-студент» быстро приобретали характер дружбы со старшим товарищем, тесные связи с которым надолго сохранились в памяти тех, кто начинал работать с Виктором Александровичем. Однако, несмотря на такие дружеские отношения, Виктор Александрович пользовался непререкаемым авторитетом. Он быстро и в тоже время глубоко вникал в суть проблемы, которой он занимался в данное время, при этом живо интересовался и другими смежными дисциплинами и, в частности биологией. Уже тогда можно было предположить, что у Кабанова большое будущее. Это прекрасно понимал и его учитель – В.А. Каргин, который, несмотря на большое различие в возрасте и статусе, всерьез обсуждал с ним как сложные научные, так и организационные проблемы. Учитывая научную устремленность Кабанова. Валентин Алексеевич активно способствовал участию В.А. Кабанова в международных и отечественных симпозиумах и конференциях. Более того, как отметила проф. Г.П. Андрианова в 1960 г., когда в Москве проходил первый в СССР Симпозиум по макромолекулярной химии, наряду с маститыми и известными полимерщиками мирового уровня, В.А. Каргин выпустил на сцену Актового зала МГУ не только двух своих уже известных учеников В.А. Кабанова и Н.А. Платэ, но и двух студентов – В.П. Зубова и Г.П. Андрианову, которые успешно выступили с устными докладами на таком представительном полимерном форуме.

В.П. Зубов дополнил свои воспоминания о необычной «научной химической интуиции» В.А. Кабанова. Как химик-экспериментатор Кабанов часто проводил так называемые «органолептические испытания» - проверял по запаху различные растворители, сжигая полимер в трубочке на горелке – определял как плавится материал, какого цвета пламя, какой запах у горящего полимера, остается ли зола или образуется уголь после нагрева. В некоторых случаях он любил «пожевать» полученный полимер. Это позволяло очень быстро дать оценку о природе, чистоте и даже молекулярной массе вещества. Рассказывая о написании научных статей с Виктором Александровичем В.П. Зубов отметил исключительно трепетное и скрупулезное отношение В.А. Кабанова к литературному изложению идей работы и экспериментальным данным; как правило, сначала он формировал свою мысль на словах, затем тщательно обсуждал ее совместно с соавторами, учитывая их мнение, и только потом все это переносилось на бумагу. Несомненно, что у Виктора Александровича был достаточно высокий уровень писательского мастерства.

В заключение В.П. Зубов отметил некоторые качества В.А. Кабанова, которые у него проявлялись не только в науке, но и были присуще ему в человеческом плане. В студенческие годы Виктор играл в студенческом театре, у него был хороший слух и голос, и он иногда сам любил попеть. Любил романсы А. Вертинского и песни В. Высоцкого. Гостеприимная квартира Кабановых, первоначально находившаяся в Москве на углу Каретного ряда и Садового кольца, очень часто становилась местом, где встречались не только ученые, но и артисты – коллеги замечательной артистки балета Большого театра – жены Виктора Александровича – Аси Арамовны Нерсесовой.

В заключении В.П. Зубов и Г.П. Андрианова выразили общее мнение о том, что годы работы на кафедре вместе с Виктором Александровичем Кабановым были наиболее яркими и значимыми воспоминаниями их молодости.



Похожими воспоминаниями о творческой и доброжелательной атмосфере, царившей на кафедре высокомолекулярных соединений, поделилась профессор **Мargarita Михайловна Иовлева** – первая университетская аспирантка В.А. Каргина и П.В. Козлова, приехавшая из Свердловска (ныне Екатеринбург). М.М. Иовлева закончила обучение на химическом факультете Уральского Госуниверситета под руководством Анны Александровны Тагер, которая в 30<sup>х</sup> годах в свою очередь защитила кандидатскую диссертацию в НИФХИ им. Л.Я. Карпова под руководством В.А. Каргина. Как отметила

Мargarita Михайловна, ее первой неожиданностью при встрече со своим будущим руководителем оказалось предложение Валентина Алексеевича избрать самой область полимерной науки для выполнения диссертации. С учетом уже её работы в области растворов в Свердловске, Каргин четко сформулировал тему как «Растворимость привитых сополимеров». Подобные полимеры в то время находились в центре мировых исследований, что в дальнейшем и предопределило новизну и актуальность данного направления. Валентин Алексеевич в ходе всей дальнейшие работы аспиранта давал ей почти неограниченную свободу для проявления инициативы и самостоятельности, ненавязчиво подсказывал интересные решения. Он ценил краткость изложения результатов исследований, возлагая, по-

видимому, первостепенную ответственность за все написанное на автора.

Несмотря на недостаточное частое общение с В.А. Кабановым, он запомнился, прежде всего, работающим всегда с необыкновенной увлеченностью, что как магнитом притягивало к нему студентов всей кафедры. Он с удовольствием участвовал в семинарах кафедры, всегда пытался очень ясно и четко объяснить неудачные экспериментальные опыты, как своих студентов, так и других коллег и стажеров, очень часто выступавших на кафедральных заседаниях.

Интересно, что складывалось такое впечатление, что в тесной лабораторной комнате, где работал В.А. Кабанов и его студенты, каждодневно получают необыкновенные интереснейшие данные гораздо чаще, чем у других сотрудников, именно к ним часто заглядывал В.А. Каргин. Появившись в коридоре «на перекур» В.А. Кабанов, становился неким центром притяжения – к нему стремились студенты, чтобы обсудить свои данные и получить совет старшего «микрошефа», как его называли. Студенты обожали В.А. Кабанова, называя его ласково Витюшей. Как правило, Виктор Александрович на кафедральных обсуждениях чьих-либо работ быстро включался в обсуждение и всегда «зрел в корень», высказывая оригинальные соображения. Маргарита Михайловна отмечает, что на защите её кандидатской диссертации Виктор Александрович задавал ей много вопросов, что, однако, не так огорчило её, поскольку именно это помогло ей правильно расставить акценты в своем докладе. Но именно В.А. Кабанов в дальнейшем общении с Иовлевой предложил ей подготовить докторскую диссертацию, дав ей звучное название с которым она до этого долго мучилась. Заканчивая свое выступление она отметила, что до сих пор сохранила самые добрые воспоминания о своей родной кафедре, давшей ей путевку в такой интересный научный мир полимеров.



В своем коротком выступлении **Петр Максимилианович Валецкий** (ИНЭОС РАН) напомнил присутствующим о значительной роли Виктора Александровича в расширении международных контактов между советскими (российскими) и немецкими коллегами, в которых Валецкий выступал в качестве организатора этих встреч и блестящего переводчика с немецкого. По мнению П.М. Валецкого, успех переговоров между немецкой стороной и нашими организаторами со стороны Академии наук во многом

определялся авторитетом В.А. Кабанова и его принципиальной позицией по приглашению конкретных ученых на двухсторонние научные симпозиумы как в нашей стране, так и в Германии. Результатом подобных встреч явилось установление очень эффективных как научных, так и дружественных контактов российских ученых с такими известными немецкими профессорами как Н. Hoeker, Н. Heinz, К. Cantov, Н. Finkelmann, J. Wendorff, Н. Krisheldorf и другие. Немецкая сторона предоставляла возможность печатать лекции и доклады представленные на двухсторонних встречах в международном журнале «Die Macromoleculare Chemie», издаваемым в Германии, что содействовало престижу и авторитету советских исследователей.



Заведующий кафедрой физической химии Тверского государственного университета **Павел Михайлович Пахомов** в своем кратком выступлении отметил важную роль В.А. Кабанова в развитии полимерной науки и технологии в Тверском регионе. В Твери на базе Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического волокна (ВНИИСВ) в 70<sup>е</sup> – 80<sup>е</sup> годы регулярно (раз в 4-5 лет) проводились Международные симпозиумы по химическим волокнам, на которые собирался весь цвет полимерной науки, особенно в области технологии получения полимерных волокон. В

организации и подготовке научной программы этих симпозиумов активнейшее участие принимали Александр Сергеевич Чеголя (директор ВНИИСВ и председатель оргкомитета) и Виктор Александрович Кабанов как сопредседатель оргкомитета.

*Фото 31*



В.А. Кабанов и А.С. Чеголя во время проведения III Международного симпозиума по химическим волокнам, Тверь, 1981 г

Да и вообще В.А. Кабанова и А.С. Чеголю связывала крепкая личная дружба. На фото их легко узнать во время проведения III Международного симпозиума (1981 г).

В начале 80-х годов вся тематика ВНИИСВ более чем на 50% была переориентирована на создание высокопрочных волокон из гибкоцепных полимеров. Идея состояла в том, чтобы из обычных полимеров путем ориентационной кристаллизации из расплава или ориентационного вытягивания повысить прочность готовых волокон или пленок в 1,5–2,0 раза. Это дало бы народному хозяйству страны значительную экономическую прибыль. Авторами целевой правительственной программы по созданию высокопрочных и высокомодульных волокон из гибкоцепных полимеров были В.А. Кабанов и А.С. Чеголя. Результатом реализации государственной программы явилось создание промышленного производства высокопрочного «сеновязального» шпагата и тарной ткани на химических комбинатах в г. Калинин и Балаково. Эти виды продукции и сегодня успешно и широко используются в различных областях, заменяя ценные материалы из природного сырья.

В 90<sup>е</sup> годы в стране началась «перестройка», которая больно ударила по науке, отраслевым институтам и промышленности. Научная тематика ВНИИСВ резко сократилась, многим сотрудникам пришлось искать другую работу. Профессор Пахомов П.М., который защитил докторскую диссертацию на кафедре ВМС МГУ в 1987 г., перешел на работу из ВНИИСВ в Тверской университет. Однако научные связи с кафедрой ВМС и В.А. Кабановым не были прекращены, а успешно развивались. Так в Твери по инициативе И.М. Каргина (двоюродный брат В.А. Каргина) и с помощью П.М. Пахомова началось активное Каргинское движение. Дело в том, что семейство Каргиных имеет глубокие тверские корни, а сам Валентин Алексеевич провел детские годы у родственников в Твери, в двух домах по ул. Чернявской (в советское время ул. Равенства) жили его бабушка и старший брат отца. В 1993 г. ул. Равенства была переименована в ул. Академика Каргина, а на сохранившемся доме, где проживал В.А. Каргин, была установлена мемориальная доска. В.А. Кабанов и А.С. Чеголя специально приехали из Москвы на открытие мемориальной доски. На фото 32 В.А. Кабанов произносит теплые слова благодарности властям города и руководству университета за увековечивание памяти своего учителя.

С Виктором Александровичем был также согласован вопрос о проведении ежегодных региональных Каргинских чтений в Твери. Первые чтения в Твери состоялись в 1994 году. На фото 33 (справа налево) в президиуме I Каргинских чтений И.М. Каргин, ректор ТвГУ А.Н. Кудинов и председатель конференции П.М. Пахомов, открывающий эти чтения. Постепенно конференция переросла из чисто мемориального события в полномасштабную научную конференцию с

международным участием. На ней выступили с пленарными докладами многие известные ученые: академики В.А. Кабанов, Н.А. Платэ, А.А. Берлин, А.Р. Хохлов, член-корр. А.Б. Зезин, В.П. Шibaев, А.Л. Волынский, С.С. Иванчев, А.Н. Озерин, В.Г. Куличихин, А.А. Ярославов, проф. С.А. Аржаков, А.И. Слуцкер, Т.М. Бирштейн, В.В. Киреев, Э.Ф. Олейник, В.С. Папков, А.Е. Чалых и многие другие.

**Фото 32.**



Открытие мемориальной доски академику В.А. Каргину в доме, где он проживал в детские годы.

**Фото 33.**



Открытие I Каргинских чтений в Твери, 1994 г.

Справа налево: И.М. Каргин, ректор ТвГУ А.Н. Кудинов и председатель конференции П.М. Пахомов.

В рамках Каргинских чтений стали регулярно проводиться областная конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии», краеведческая секция, посвященная истории науки и культуры Верхневолжья, организовываться автобусные экскурсии по историческим местам, а также концерты классической музыки с участием артистов Тверской филармонии.

В 2004 году на XI Каргинских чтениях с пленарным докладом «От синтетических полиэлектролитов к вакцинам нового поколения» выступил В.А. Кабанов. На фото Вы видите, как ректор ТвГУ А.Н. Кудинов предоставляет слово для доклада В.А. Кабанову. Виктор Александрович сделал блестящий доклад. За большой многолетний вклад, который внес В.А. Кабанов в развитие науки, технологии и образования в области полимерной химии Верхневолжья, решением Ученого совета ТвГУ ему было присвоено звание «Почетный профессор Тверского государственного университета». Виктор Александрович очень гордился этим званием, так как многие годы его творческой жизни были тесно связаны с Тверью.

*Фото 34.*



XI Каргинские чтения (2004 г), на которых с пленарным докладом выступил В.А. Кабанов

31 марта 2006 года во время пленарного заседания XIII Каргинских чтений А.А. Берлину позвонили из Москвы и сообщили, что скончался В.А. Кабанов. В тот же момент заседание было прервано минутой молчания. Мировая наука понесла невосполнимую утрату. Виктора Александровича очень не хватает в настоящее время – оказывается есть незаменимые люди. Память об этом удивительном и доступном для общения мудром человеке, выдающемся ученом и

организаторе науки будет долго жить в сердцах научной общественности г. Твери.

В своем выступлении академик **Борис Федорович Мясоедов** отметил



огромную работу, которую В.А. Кабанов проводил как академик-секретарь отделения общей и технической химии РАН (ООТХ). В 2002 г. предстояло объединение этих двух секций, которые относились, как бы к органической и неорганической химии. Все это сопровождалось большими трудностями; особенно это касалось персоналий, о том, кто будет возглавлять новое объединение и их отдельные секции. Виктор Александрович сделал очень большое дело, предложив объединить эти составляющие воедино, назвав эту комбинацию отделением химии и наук о

материалах (ОХНМ), именно так она называется и сегодня. Все это делалось весьма дипломатично, избегая конфликтов, путем переговоров, уговоров неудовлетворенных теми переменами, которые, в конце концов, были блестяще разрешены, не ущемляя ни чьих интересов. Безусловно, это стоило ему больших усилий, нервов и здоровья, чтобы сплотить оба коллектива – и это было сделано блестяще. Он пользовался всеобщим уважением, а его научный авторитет был настолько высок, так что академиком и академиком-секретарем он всегда выбирался единогласно.

В своем эмоциональном выступлении сын Виктора Александровича –



**Александр Викторович** (Саша) поделился личными воспоминаниями о своем отце, особо отметив какую ключевую роль играло мнение Виктора Александровича на основных этапах его жизни<sup>2</sup>.

В школьные годы Саша не проявлял каких-либо наклонностей к

---

<sup>2</sup> Ниже представлен очень кратко научный путь Саши в полимерный мир Виктора Александровича. Подробно о воспоминаниях А.В. Кабанова можно прочитать в его прекрасном очерке «Повесть о настоящем отце» в книге «Академик Виктор Александрович Кабанов. Человек, ученый, эпоха». М. Физматлит, 2014.

естественным наукам. Скорее он был склонен к гуманитарной деятельности, много читал и даже писал неплохие стихи. Однако ближе ко времени окончания школы надо было делать окончательный выбор. Наглядный пример влюбленности отца в науку, его многочисленные беседы о полимерах с коллегами и друзьями, как дома, так и на отдыхе, его успехи в университете и в академической среде в продвижении своих научных идей – все это стимулировало Сашин интерес к химическому факультету, о котором Виктор Александрович всегда говорил в превосходной степени. Наверстывая упущенное в школе, Саша в течение двух лет систематически занимался профилирующими предметами для поступления на химический факультет и в качестве основной специальности выбрал химическую энзимологию. Это не был случайный выбор, в 80-ые годы биологическая тематика все больше набирала темпы и, понимая это, Виктор Александрович, предвидя ее блестящее будущее и перспективы развития, рекомендовал Саше именно эту кафедру. Этой новой кафедрой руководил замечательный ученый и прекрасный человек член-корреспондент Академии наук, профессор Илья Васильевич Березин – декан химического факультета (1969-1981). Саша, заканчивая эту кафедру, поступает в аспирантуру и в 1987 году защищает кандидатскую диссертацию, а в 1990 г. докторскую диссертацию.



Развал Советского Союза и трудности с финансированием науки в стране, отъезд многих ученых за границу заставляют искать новых партнеров за рубежом и в это время молодой доктор наиболее близко сближается с отцом – который к этому времени начинает также активно заниматься проблемами биологического плана. Совместно с отцом Саша опубликовал первую в мире работу по использованию полимерных мицелл для доставки лекарств в организм. Совместно со своим другом проф. В.А. Алаховым, работающим в Канаде, Саша разрабатывает новые препараты для лечения рака с множественной лекарственной устойчивостью и совместно они организуют фармацевтическую компанию в Монреале. К этому времени у него созрело желание уехать в Америку на работу, о чем он поведал Виктору Александровичу во время его прилета в Монреаль. Виктор Александрович был готов к решению сына и не стал возражать. С 1994 по 2012 гг. Александр Викторович работал профессором

фармацевтического факультета медицинского центра университета Небраски (г. Омаха) в США. Начиная с переезда в США, Саша активно сотрудничает с Виктором Александровичем и сотрудниками его кафедры и кафедры химической энзимологии, часто приезжает в Москву для обсуждения результатов совместных исследований.

В этих работах активно участвует и известный полимерщик проф. А. Айзенберг – совместно они образуют своеобразный интеллектуальный триумвират и опубликовали более двух десятков работ, по существу создав новое направление в науке – наномедицину. Так наука, в которую был так влюблен в свое время молодой Виктор Александрович, стала всеохватывающей научной жизнью молодого Александра Викторовича.

В настоящее время А.В. Кабанов вместе со своими сотрудниками работает в Университета Северной Каролины в Чаппел Хилле (США). Одновременно он является профессором химического факультета МГУ на общественных началах, и возглавляет лабораторию «Химический дизайн бионаноматериалов». Он входит в список самых цитируемых ученых России в номинации «науки о жизни» по версии Clarivate Analytics (2016). Научная ветвь семейства Кабановых успешно продолжается.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.169:544.132

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В РАДИКАЛАХ АЛКИЛСУЛЬФИНАТОВ

*Н.П. Русакова<sup>1</sup>, А.Н. Базулев<sup>2</sup>, В.В. Туровцев<sup>3</sup>, Ю.Д. Орлов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Тверской государственной университет, *кафедра физической химии*

<sup>2</sup> Тверской государственной университет, *кафедра общей физики*

<sup>3</sup> Тверской государственной медицинский университет, *кафедра физики, математики и медицинской информатики*

Рассмотрено электронное строение гомологического ряда свободных радикалов сложных эфиров сульфеновой кислоты  $n\text{-Alk-}(-\text{O-S(O)})^\bullet$ , моделируемых отрывом протона водорода в исходной молекуле от атома серы. Для всех групп изучаемых структур в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM) найдены заряды  $q(R)$ , объёмы  $V(R)$ , энергии  $E(R)$ , распределение плотности неспаренного электрона  $\sigma(R)$ , а также установлена их зависимость от длины алкильной цепи. Показаны индуктивный и стерический эффекты серосодержащего фрагмента  $(-\text{O-S(O)})^\bullet$  на  $\text{CH}_2$  группы углеводородной цепи. Создана качественная шкала групповых электроотрицательностей для ряда  $n\text{-Alk-}(-\text{O-S(O)})^\bullet$ .

**Ключевые слова:** «квантовая теория атомов в молекулах», свободные радикалы, электронная плотность, радикальный центр, аддитивные модели, индуктивный эффект, стерический эффект, электроотрицательность групп, GAUSSIAN 03, AIMALL.

DOI 10.26456/vtchem2019.2.1

Алкилсульфинаты являются производными крайне неустойчивых алифатических сульфеновых кислот. Наличие радикалов алкилсульфинатов в реакциях, как и большинство свободных радикалов, определяется только по массе выделенного водорода [1]. Экспериментальное определение каких-либо химических или физических характеристик  $n\text{-Alk-}(-\text{O-S(O)})^\bullet$  затруднено малым временем существования этих структур. В связи с этим, наибольшее количество информации по  $n\text{-Alk-}(-\text{O-S(O)})^\bullet$  можно получить при теоретическом (квантово-химическом) исследовании.

Наряду с оптимизацией геометрии (поиском равновесной конфигурации) с помощью различных приближений квантовой химии получают амплитуду вероятности (волновую функцию системы) –  $\Psi$  [2]. Существуют модели, где вместо функции состояния (амплитуды вероятности  $\Psi$  [3]) используется нормированная на число электронов функция распределения электронной плотности –  $\rho(r)$ , связанная с  $\Psi$  через оператор локальной плотности (дельта функцию Дирака  $\delta(r - r_i)$ ):

$$\rho(r) = \left\langle \Psi \left| \sum_i^N \delta(r - r_i) \right| \Psi \right\rangle$$

где  $N$  - количество электронов [4]

В «квантовой теории атомов в молекулах» [5] наряду со скалярной функцией  $\rho(r)$  рассматривают градиент электронной плотности  $\nabla\rho(r)$ , его максимумы, минимумы и седловые точки. Собственные числа Гессiana (квадратной матрицы вторых производных -  $\nabla^2\rho(r)$ ) вводятся как ранг и признак [5], определяющие главные компоненты кривизны  $\rho(r)$  в критической точке. На основании определения пространства (межатомной поверхности  $S(r)$ ), в котором  $\nabla\rho(r)$  меняет знак [5], происходит выделение границ бассейнов связанных атомов, и составленных из них фрагментов ( $\rho_R(r)$ ). Это позволяет найти свойства электронной плотности каждого из атомов, и дальнейшим суммированием – свойства квантовой системы в целом. В аддитивных моделях прогнозируемое экстенсивное свойство  $P(M)$  соединения ( $M$ ) представляется в виде суммы парциальных свойств или вкладов  $P(R)$  групп ( $R$ ):

$$P(M) = \sum_{R \in M} P(R),$$

где  $P(R)$  – примерно одинаковые или «переносимые» вклады. Переносимость электронной плотности  $\rho_R(r)$  приводит к переносимости  $R$  и  $P(R)$  относящихся к ней, а полная  $\rho(r)$  соединения  $M$  представляет собой сумму электронных плотностей  $\rho_R(r)$  отдельных групп  $R$  [5].

Переносимость не может быть идеальной, поскольку из-за возникновения внутримолекулярных взаимодействий, таких как индуктивный эффект ( $I$ - эффект), изменяются вклады группы. Происхождение  $I$ -эффекта групп кроется в различии электроотрицательностей ( $\chi$ ) фрагментов [6]. Построение качественной шкалы групповых электроотрицательностей  $\chi(R)$  возможно на основании сопоставления групповых зарядов  $q(R)$  [7]. Дальность распространения  $I$ -эффекта электроноакцепторного фрагмента вдоль алкильной цепи определяется количеством возмущенных групп  $\text{CH}_2$ , интегральные параметры которых (заряд, энергия и объем) отклоняются от «стандартных» для  $\text{CH}_2$ :  $q(\text{CH}_2) = 0,000$  а.е.,  $E(\text{CH}_2) = 39,243$  а.е.,  $V(\text{CH}_2) = 23,50\text{\AA}^3$  [8, 9].

Индуктивный эффект группы приводит к оттоку электронной плотности с соседних  $R$  и выражается в увеличении их заряда  $q(R)$  [7]. Однако, на значение  $q(R)$  может сказываться стерический эффект. Объем, занимаемый электронной плотностью большой группы, оказывает пространственное влияние на соседние группы, деформируя их топологические бассейны. В гетерозамещенных  $n\text{-Alk}$ , обладающих тетраэдрически центрированными углеродами [10], большей деформацией от стерического воздействия гетероатомного фрагмента

должны обладать объемы второй и четвертой от него групп  $\text{CH}_2$  (по сравнению с  $V$  первой и  $V$  третьей соответственно). Но, наличие  $I$ -эффекта на второй  $\text{CH}_2$  делает невозможным практическое разделение этих невалентных взаимодействий. Однако и на четвертой  $\text{CH}_2$  оценка стерического эффекта только по  $q(R)$  затруднена, - для качественно и количественно одинаковых групп такое воздействие зависит от расположения атомов в пространстве и требуется проведение конформационного поиска [11]. Поэтому, наличие пространственных взаимодействий не всегда можно однозначно показать исходя только из данных  $q(R)$ . В таких случаях необходимо проводить как сравнение  $q(R)$ , так и объемов  $V(R)$ , которое и покажет наличие данного вида взаимодействий.

Высокая химическая активность соединений изучаемого ряда классически определяется наличием неспаренного электрона. Доля плотности неспаренного электрона, приходящаяся на конкретный атом (группу)  $\sigma(R)$ , показывает расположение радикального центра, а так же его локализацию или делокализацию [12]. Квантово-химическое представление о распределении  $\sigma(R)$  в последнем случае не будет совпадать с классическим.

Основной характеристикой соединения выступает его полная электронная энергия ( $E_{total}$ ). Однако прямая зависимость  $E_{total}$  от выбранного расчётного метода делает невозможным сравнение полученных величин  $E(R)$  между молекулами и их радикалами. Переносимость энергии групп  $E(R)$  в этом случае требует внесения поправок, связанных с точным учетом корреляции движения электронов. Данное действие необходимо, поскольку решение уравнений Рутана-Холла в приближении Борна-Оппенгеймера дает функцию электронной плотности, которая не вполне корректно описывает силы, действующие на ядра соединения [5]. Поэтому, для сопоставления  $R$  химических структур разных гомологических рядов, удобнее использовать относительные энергии ( $\Delta E(R)$ ) в кДж/моль, получаемые из текущих значений  $E(R)$  путём вычета «стандартной» энергии группы. «Стандартная» энергия является переносимым свойством фрагмента (группы, атома) в гомологическом ряду. Для получения  $\Delta E(R)$ , которые можно будет использовать для последующего сравнения, в качестве стандартного параметра берётся  $E(R)$  гомолога с таким же  $n$ , как и гомолога сопоставляемого ряда.

Анализ внутримолекулярных невалентных взаимодействий и групповых электроотрицательностей в органических молекулах и радикалах, в том числе серосодержащих требует квантово-химического изучения распределения электронной плотности (энергий, зарядов, объемов и т.д.). Целью данной работы стало построение качественной

шкалы электроотрицательностей групп для радикалов ряда алкилсульфинатов  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{(-O-S(O))}^\bullet$ , где  $n \leq 10$ , и рассмотрение стерического и индуктивного эффектов на основании анализа полученных интегральных электронных групповых параметров.

Распределение электронной плотности, отвечающей равновесной геометрии радикала бутилсульфината (рис.1) и других представителей ряда  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{(-O-S(O))}^\bullet$ , где  $n \leq 10$ , получено с помощью квантово-химических вычислений в программе GAUSSIAN 03 [13]. Использование метода функционала плотности с трёхпараметровым гибридно-обменным функционалом Бекке [14], Ли, Янга, Парра [15] (B3LYP) так же позволило получить полные электронные энергии соединений. В расчётах применялся базисный набор аналитических функций Поппла 6-311 с включением диффузных (3df,3pd) и поляризационных функций (++). Так как данные структуры содержат множество тетраэдрических центров, и требуется последующее сравнение  $E_{total}$ , использовалась интегрирующая сетка ultrafine, повышенной точности (99 радиальных точек и 590 угловых точек на оболочку) [16].

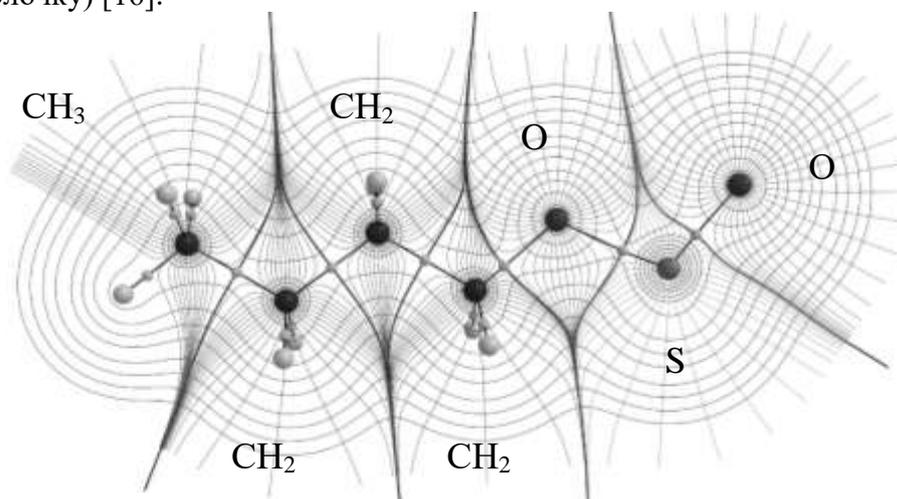


Рис. 1. Молекулярный граф, распределение электронной плотности и векторное поле градиента электронной плотности радикала  $\text{C}_4\text{H}_9\text{(-O-S(O))}^\bullet$ . Показаны связующие пути, критические точки связей и межатомные поверхности, выделяющие фрагменты:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{O}$

Электронные свойства атомных бассейнов  $\text{C}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{S}$  и  $\text{O}$  вычислялись с использованием метода трёхмерного численного интегрирования «Proaim» пакета AIMALL [17]. Заряды ( $q$ ), объёмы ( $V$ ), энергии ( $E$ ) и плотности неспаренного электрона ( $\sigma$ ) отдельных атомов ( $\Omega$ ) вычислены в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0.001 а.е.. Расчет внешней области «топологических» атомов в прикладной программе AIMQB [17] проводился с применением равномерных квадратурных функций Гаусса

для угловых координат и широкой сеткой интегрирования на один атомный бассейн [18]. Найденные интегральные электронные характеристики для атомов суммированы в групповые заряды  $q(R)$ , объёмы  $V(R)$ , энергии  $E(R)$  и плотности неспаренного электрона  $\sigma(R)$ , где  $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, (-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet, \text{S}, -\text{O}-, =\text{O}$ . Данные по  $q(R), V(R), -\Delta E(R)$  и  $\sigma(R)$  для гомологов ряда  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  представлены в таблицах 1-3. Погрешность расчёта  $q(R)$  и  $E(R)$  составила не более 0,001 а.е.,  $V(R)$  не более  $0,1 \text{ \AA}^3$ ,  $\sigma(R)$  не более 0,01 (1 а.е. заряда =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, 1 а.е. энергии = 2625,5 кДж/моль). Ранее подобная методика была апробирована на серосодержащих молекулах и радикалах других гомологических рядов и неорганических соединений серы и использована в работах [7-9, 19 - 26].

Сопоставление  $q(R)$  (табл. 1) показывает электроноакцепторность метиловой и серосодержащей групп по отношению к  $\text{CH}_2$ . Отток электронной плотности с  $\text{CH}_2$  в сторону  $\text{CH}_3$  и  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  позволяет провести для них качественную оценку электроотрицательности. В радикале метилсульфината ( $n = 1$ ) сравнение  $q(\text{CH}_3)$  и  $q(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  определяет метильный фрагмент донором электронов. Его  $\rho(r)$  достаточно подвижна и перетекает в сторону  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  в случаях с  $n \leq 4$ , тогда как, начиная с  $n > 4$ ,  $\rho(r)$   $\text{CH}_3$  уже не даёт вклада в формирование отрицательного заряда  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ . При  $n > 4$   $\text{CH}_3$  стягивает на себя  $\rho(r)$  с ближайшей  $\text{CH}_2$ , проявляя электроотрицательные свойства.

«Стандартное» значение  $q(\text{CH}_3)$ , равное  $-0,012 \pm 0,001$  а.е., отмечено для радикалов с  $n \geq 8$  (табл. 1). «Стандартный»  $q(R)$  фрагмента сульффиновой кислоты ( $q(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet = 0,589 \pm 0,001$  а.е.) наблюдается в структуре радикала пропилсульфината ( $n = 3$ , с появлением двух групп  $\text{CH}_2$ ) и сохраняется далее по ряду. При этом по результату квантово-

Таблица 1  
Заряды групп  $q(R)$  в  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ , где  $10 \geq n \geq 1$ , в а.е.

$n$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$									
1	0,573	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-0,573
2	0,087	—	—	—	—	—	—	—	—	0,499	—	-0,586
3	0,016	—	—	—	—	—	—	—	0,088	0,485	—	-0,589
4	0,009	0,024	—	—	—	—	—	—	0,073	0,483	—	-0,589
5	-0,004	0,029	—	—	—	—	—	0,009	0,072	0,484	—	-0,590
6	-0,007	0,019	—	—	—	—	0,015	0,008	0,072	0,483	—	-0,589
7	-0,010	0,019	—	—	—	0,004	0,014	0,009	0,072	0,483	—	-0,589
8	-0,011	0,017	—	—	0,004	0,003	0,014	0,009	0,072	0,483	—	-0,589
9	-0,013	0,017	—	0,002	0,004	0,004	0,014	0,009	0,072	0,483	—	-0,590
10	-0,013	0,016	0,002	0,001	0,004	0,003	0,014	0,009	0,072	0,483	—	-0,589

химических вычислений для разных атомов, составляющих  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ , выравнивание заряда происходит при неодинаковых  $n$ . Так, для концевой  $\Omega$  кислорода на двойной связи с серой и  $\Omega$  серы  $n = 2$  ( $q(=\text{O})$  уменьшается с  $-1,154$  а.е., при  $n = 1$ , до  $-1,162$  а.е. с  $n = 2$ , а  $q(\text{S})$  увеличивается с  $1,660$  а.е.,  $n = 1$ , на  $0,013$  а.е.,  $n = 2$ ). Атом кислорода на эфирной связи стабилизирует заряд в гомологе с  $n = 3$  (при  $n = 1$   $q(-\text{O}-) = -1,078$  а.е.,  $n = 3$   $q(-\text{O}-) = -1,100$  а.е.). Следовательно, в радикале этилсульфината (присутствует одна  $\text{CH}_2$ ) остается подвижной только  $\rho(r)$  для атома  $-\text{O}-$ .

Проявляя наибольшую электроотрицательность, серосодержащий фрагмент индуктивно взаимодействует с тремя ближайшими группами  $\text{CH}_2$ , что сказывается на величине их зарядов (табл.1). Постепенное затухание  $I$ -эффекта  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  прослеживается на расположенных рядом трех  $\text{CH}_2$ , и выражается в постепенном уменьшении их  $q(R)$ . Однако на четвертой  $\text{CH}_2$  от сульфидной группы со свободной валентностью отмечается увеличение заряда по сравнению с третьей, которое является следствием стерического воздействия  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ . Индуктивное влияние  $\text{CH}_3$  затрагивает только заряд одной  $\text{CH}_2$ . Таким образом, в радикале гексилсульфината ( $n = 6$ ) влияние на  $q(\text{CH}_2)$   $I$ -эффекта  $\text{CH}_3$  и  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ , а так же пространственного эффекта  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  полностью завершено и в структурах с  $n \geq 7$  отмечено появление «стандартного»  $q(\text{CH}_2)$ .

Сравнение зарядов групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  для каждого рассмотренного радикала (табл.1) позволяет составить неравенство, характерное для всего гомологического ряда:

$$q(\text{CH}_2) > q(\text{CH}_3) > q(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet,$$

на основании которого строится шкала групповых электроотрицательностей  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-}(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ , где  $n \leq 10$ :

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet.$$

Делокализация спиновой плотности по отдельным атомам серосодержащего фрагмента показывает  $\sigma(R)$  с большей долей  $0,58$  у  $\Omega$  серы,  $\sigma(=\text{O}) = 0,31$  и  $\sigma(-\text{O}-) = 0,10$  для всех радикалов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-}(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ , где  $n \leq 10$ . Данное распределение не соответствует классической модели отрыва протона водорода при образовании таких структур. Поскольку неспаренный электрон распределен по атомам всей сульфидной группы со свободной валентностью, то и радикальным центром исследуемых соединений следует считать функциональный элемент  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ .

Влияние радикального центра на параметры электронных энергий групп  $\text{CH}_2$  можно получить, рассмотрев относительные энергии групп в ряду гомологов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-}(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  (табл. 2). Так наибольшее отклонение от стандартной величины  $E(\text{CH}_2) = 103030$  кДж/моль характерно для первой  $\text{CH}_2$  от  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ , её  $\Delta E(\text{CH}_2) = 700$  кДж/моль. Такое же отличие полной электронной энергии первой  $\text{CH}_2$  от

«невозмущенной»  $E(\text{CH}_2)$  (для каждого из  $n \geq 7$ , табл. 2) получено в исследуемых соединениях. В то же время небольшое возмущение второй и третьей  $\text{CH}_2$  (от  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$ ) показывают не столь значительные параметры их  $\Delta E(\text{CH}_2)$ , тогда как на четвертой  $\text{CH}_2$   $\Delta E(\text{CH}_2)$  совсем мало.

Таблица 2  
Относительная энергия групп  $\Delta E(R)$  ряда  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{(-O-S(O))}^\bullet$ ,  
где  $10 \geq n \geq 1$ , в кДж/моль

$n$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$									
1	910	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1920
2	170	—	—	—	—	—	—	—	—	850	—	1560
3	120	160	—	—	—	—	—	—	—	790	—	1280
4	90	130	—	—	—	—	—	—	100	770	—	1040
5	70	110	—	—	—	—	—	70	90	760	—	820
6	50	90	—	—	—	—	60	60	70	740	—	620
7	30	80	—	—	—	30	40	50	60	730	—	450
8	20	60	—	—	20	20	30	40	50	720	—	280
9	10	50	—	10	10	10	20	30	40	710	—	140
10	0	40	0	0	0	0	10	20	30	700	—	0

Наиболее значимое изменение  $\Delta E$  отмечено на фрагменте  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  (табл. 2). Сравнение  $\Delta E(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  рассматриваемых  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{(-O-S(O))}^\bullet$  с  $\Delta E(-\text{S}(\text{O})\text{OH})$ , рассчитанными из представленных в [20] данных по молекулам ряда алкансульфиновых кислот, показало их сходство в пределах  $\pm 10$  кДж/моль. В результате рассмотрения  $\Delta E(\Omega)$  фрагмента  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  получено одинаковое изменение распределения вкладов атомов кислорода в  $\Delta E(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  независимо от их положения относительно алкильной цепи.

Обзор групповых объёмов (табл. 3) дал переносимое значение  $V(R)$  для функциональной группы уже в радикале этилсульфината. Для  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{(-O-S(O))}^\bullet$  и его гомологов отток электронной плотности с углеводородной цепи в сторону кислород- и серосодержащего фрагмента сопровождается уменьшением  $V(\text{CH}_2)$  и  $V(\text{CH}_3)$  (по сравнению с их стандартным значением -  $V(\text{CH}_2) = 23,50 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$ ,  $V(\text{CH}_3) = 33,10 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$ ). Количество  $\text{CH}_2$ , расположенных рядом с  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  и обладающих отличным от стандартного объёмом, показывает дальность влияния  $(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  на данную интегральную характеристику (на  $V$  четырех соседних  $\text{CH}_2$ ). При этом объём четвертой  $\text{CH}_2$  меньше, чем  $V$  третьей. Эта деформация  $V(\text{CH}_2)$  связана с пространственным (стерическим) влиянием  $V(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  на углеводородную цепь.

Наличие свободной валентности приводит к уменьшению  $V(-\text{O}-\text{S}(\text{O}))^\bullet$  по сравнению с  $V(\text{S}(\text{O})\text{OH})$  на  $1,47 \text{ \AA}^3$  (сравнение полученных  $V(R)$  с аналогичными данными по сульфоновым кислотам

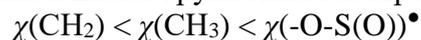
[20]). Для серосодержащего фрагмента найдены переносимые атомные объемы:  $V(S) = 22,03 \text{ \AA}^3$ ,  $V(=O) = 20,34 \text{ \AA}^3$  и  $V(-O-) = 15,30 \text{ \AA}^3$ . Параметры  $V(-O-)$ , рассматриваемые в данной работе, близки к данным полученным для ряда молекул  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-O-S-OH}$  [25], в которых  $V(-O-) = 15,32 \text{ \AA}^3$ . Это позволяет говорить о сохранении данного свойства электронной плотности для кислорода на эфирной связи в соединениях, которые обладают сходной химической структурой. Однако поиск аналогичных данных для остальных  $\Omega$  показал, что в рассматриваемых  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-(-O-S(O))}^\bullet$   $V(=O)$  падает на  $0,58 \text{ \AA}^3$  по сравнению с результатами для  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-S(O)OH}$  [20], а объём четырехвалентной серы для этих же рядов увеличивается в  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-(-O-S(O))}^\bullet$  на  $5,44 \text{ \AA}^3$ .

Таблица 3

Объем групп  $V(R)$  в  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-OS(O)}^\bullet$ , где  $10 \geq n \geq 1$ , в  $\text{\AA}^3$

$n$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{(-O-S(O))}^\bullet$									
1	30,62											57,74
2	32,21									22,26		57,66
3	32,75	23,04								22,14		57,66
4	32,84	23,58							22,92	22,13		57,67
5	32,99	23,56						23,43	22,91	22,13		57,68
6	33,02	23,62					23,39	23,42	22,92	22,14		57,68
7	33,07	23,62				23,48	23,39	23,42	22,92	22,13		57,68
8	33,07	23,64			23,48	23,47	23,38	23,41	22,93	22,14		57,67
9	33,10	23,65		23,51	23,47	23,47	23,39	23,41	22,91	22,13		57,68
10	33,11	23,65	23,50	23,49	23,46	23,47	23,39	23,42	22,93	22,14		57,67

Найдены равновесные геометрии первых десяти гомологов радикального ряда алкилсульфинатов. Получены и проанализированы электронные групповые свойства в изученных структурах. Выделена группа  $\text{(-O-S(O))}^\bullet$ , как обладающая наименьшей подвижностью электронной плотности, которая отражается в стабильности её заряда и объема. Отмечено, что в  $\text{(-O-S(O))}^\bullet$  атом кислорода на эфирной связи, объем которого является переносимым свойством, как в серосодержащих, так и в простых эфирах. Показано, что радикальный центр для рассмотренных соединений отвечает всему фрагменту  $\text{(-O-S(O))}^\bullet$ . Для радикала метилсульфината и соединений ряда с  $2 \leq n \leq 4$  разобраны электронодонорные свойства группы  $\text{CH}_3$ , а ее электроноакцепторные свойства представлены для остальных гомологов ряда  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-(-O-S(O))}^\bullet$ , с  $4 < n \leq 10$ . Показано индуктивное влияние  $\text{(-O-S(O))}^\bullet$  на заряд и энергию трёх, а объёмы двух ближайших к ней  $\text{CH}_2$ , и также дано её стерическое влияние на  $q$  и  $V$  четвертой  $\text{CH}_2$ . Составлена качественная шкала групповых электроотрицательностей:



Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.6469.2017/8.9.

### Список литературы

1. Фьюзон Р. Реакции органических соединений М.: Мир, 1966. 648 с.
2. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия. М. Академия, 2008. 384 с.
3. Цирельсон В.Г. Квантовая химия: молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бином, 2010. 496с.
4. Прохоров Л. В. Квантовая механика – проблемы и парадоксы. СПб.: НИИХ СПбГУ. 2003. 120 с.
5. Бейдер Р., Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001, 528 с.
6. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.
7. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. Вып. 9. С. 1578–1580. DOI: 10.1134/S1070427211090291
8. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖСХ. 2015. Т. 56. № 1. С. 29–33. DOI: 10.1134/S0022476615010047.
9. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник НовГУ. Сер.: «Физико-математические науки». 2015. № 6 (89). С. 53–57.
10. Илиел Э. Основы стереохимии. /пер. с англ. В.М. Демьянович – 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2009. 119 с.
11. Галкин В.И., Саяхов Р.Д., Черкасов Р.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 8. С. 1617–1644. DOI: [10.1070/RC1991v060n08ABEH001113](https://doi.org/10.1070/RC1991v060n08ABEH001113)
12. Резников В.А. // Наука из первых рук. 2011 № 5(41). С. 58–67.
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Pople et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2007.
14. Becke A.D. // J.Chem.Phys. 1993. V. 98. P. 5648. DOI: 10.1063/1.464913
15. Miehlich B.A., Savin H.S., Preuss H. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 157. N 3. P. 200. DOI: 10.1016/0009-2614(89)87234-3.
16. Лебедев В.И., Скороходов А.Л. // Доклады Академии наук. 1992. Т. 324. № 3. С. 519–524.
17. Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). 2011. (<http://aim.tkgristmill.com>.)
18. Официальный сайт: <http://aim.tkgristmill.com/manual/aimqb/aimqb.html> (дата обращения 22.11.18.)
19. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник НовГУ. Сер.: «Физико-математические науки». 73/2013. Т 2. С. 110–113.
20. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Сер.: Химия. 2013. №16. С. 180–190.
21. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 23. С. 28–31.
22. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Сер.: Химия. 2013. №16. С.170–179.
23. Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Сер.: Химия. 2014. №3. С. 79–88.
24. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Сер.: Химия. 2015. №3. С.55-61.
25. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Чернова Е.М., Котомкин А.В. // Вестник ТвГУ. Сер.: Физика. 2014. № 3. С. 3–13

26. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Сер.: Химия. 2010. № 10. С. 4–8.

## THE ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION OF RADICALS ALKYL SULFINATE

*N.P. Rusakova<sup>1</sup>, A.N. Bazulev<sup>2</sup>, V.V. Turovtsev<sup>3</sup>, Yu.D. Orlov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Tver State University, *Department of Physical Chemistry*

<sup>2</sup>Tver State University, *Department of General Physics*

<sup>3</sup>Tver State Medical University, *Department of Physics,  
Mathematics and Medical Informatics*

The electronic structure of the homologous series of free radicals of the esters of sulfinic acid  $n\text{-Alk-}(-\text{O-S(O)})^\bullet$  is considered. By simulating the detachment of the proton of hydrogen from the sulfur atom in the initial molecule, the configuration of the structures was obtained. Within the framework of the “quantum theory of atoms in molecules” (QTAIM) for all groups of studied structures charges  $q(R)$ , volumes  $V(R)$ , energies  $E(R)$ , distribution of unpaired electron density  $\sigma(R)$  were found. The dependence of these parameters on the length of the alkyl chain is established. The inductive and steric effects of the sulfur-containing fragment  $(-\text{O-S(O)})^\bullet$  on the  $\text{CH}_2$  group of the hydrocarbon sequences are shown. A qualitative scale of group electronegativities for a series of  $n\text{-Alk-}(-\text{O-S(O)})^\bullet$  has been created.

**Keywords:** “Quantum theory of atoms in molecules”, free radicals, electron density, radical center, additive models, inductive effect, steric effect, electronegativity of groups, GAUSSIAN 03, AIMALL.

*Об авторах:*

РУСАКОВА Наталья Петровна - кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета,  
*e-mail:* [Rusakova.NP@tversu.ru](mailto:Rusakova.NP@tversu.ru), [a002186@mail.ru](mailto:a002186@mail.ru)

БАЗУЛЕВ Анатолий Николаевич – доцент, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, *e-mail:* [Bazulev.AN@tversu.ru](mailto:Bazulev.AN@tversu.ru)

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверского государственного медицинского университета Росздрава РФ,  
*e-mail:* [turtsma@mail.ru](mailto:turtsma@mail.ru)

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского госуниверситета,  
*e-mail:* [Orlov.YD@tversu.ru](mailto:Orlov.YD@tversu.ru)

Поступила в редакцию 20 декабря 2018 года.

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КАТИОНОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н.И. Белоцерковец

Тверской государственный университет  
Кафедра физической химии

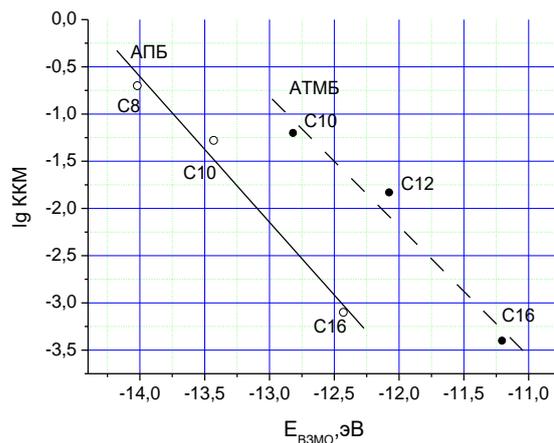
Представлены количественные корреляции между орбитальной энергией граничных орбиталей катионов ионных жидкостей ряда 1-алкилпиридиния и алкилтриметиламмония и мицеллообразованием в их водных растворах.

**Ключевые слова:** ионные жидкости, 1-алкилпиридиний, алкилтриметиламмоний, граничные орбитали, орбитальная энергия, критическая концентрация мицеллообразования.

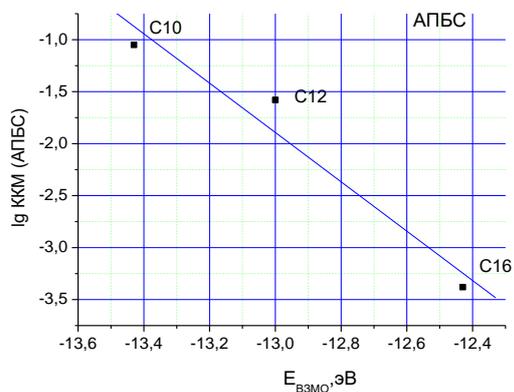
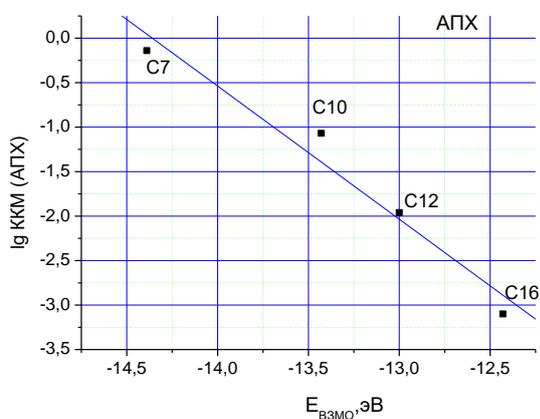
DOI 10.26456/vtchem2019.2.2

Многие ионные жидкости (ИЖ), содержащие в молекуле высшие углеводородные радикалы, обладают поверхностной активностью на границах раздела фаз и способны к специфической ассоциации в растворах с образованием мицелл при достижении определенной критической концентрации (ККМ). На концентрационные пределы существования мицелл в растворах ИЖ влияют многие факторы и, прежде всего, структура катиона и природа аниона.

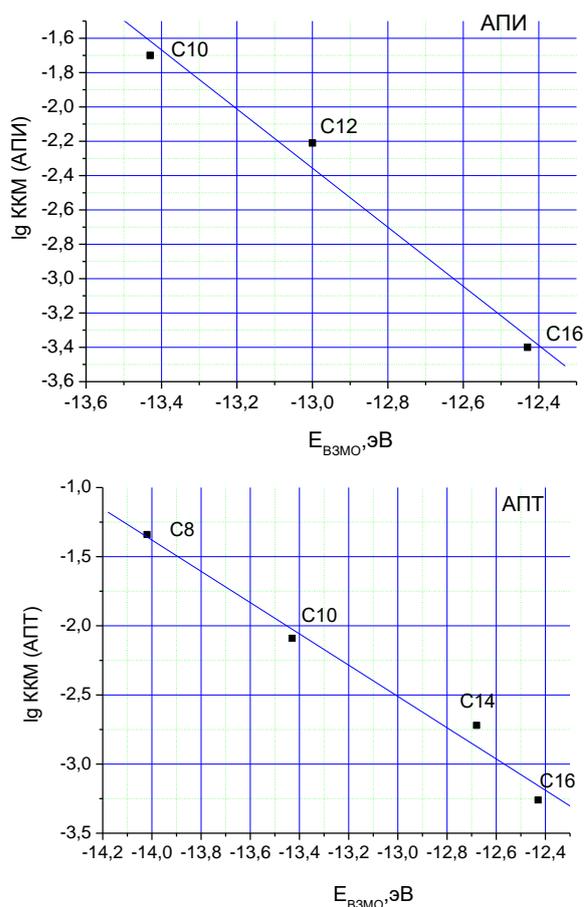
В настоящей работе исследована взаимосвязь между критической концентрацией мицеллообразования и электронной структурой катиона ионных жидкостей гомологических рядов 1-алкилпиридиния и алкилтриметиламмония. На основании проведенных нами неэмпирических квантово-химических расчетов структуры гомологических рядов (от  $C_1$  до  $C_{16}$ ) катионов 1-алкилпиридиния  $R-NC_5H_5^+$  [1] и алкилтриметиламмония  $R-N(CH_3)_3^+$  в едином приближении MP2/6-31G(d,p) определены значения орбитальной энергии высшей занятой молекулярной орбитали ( $E_{взмо}$ ) и низшей свободной молекулярной орбитали ( $E_{нсмо}$ ) катионов ионных жидкостей. В ряду гомологов бромидов 1-алкилпиридиния и бромидов алкилтриметиламмония нами наблюдалась линейная корреляция между энергией  $E_{взмо}$  и логарифмом ККМ в водных растворах исследованных соединений (рис. 1). Линейный вид имеют также аналогичные зависимости для ионных жидкостей с другими анионами - для хлоридов, иодидов, бисульфатов, пара-толуолсульфонатов 1-алкилпиридиния (рис. 2, 3).



Р и с . 1 . Зависимость ККМ бромидов 1-алкилпиридиния (АПБ) и алкилтриметиламмония (АТМБ) в водных растворах при 20°C от орбитальной энергии ВЗМО соответствующих катионов



Р и с . 2 . Зависимость ККМ хлоридов (АПХ) и бисульфатов (АПБС) 1-алкилпиридиния в водных растворах при 20°C от орбитальной энергии ВЗМО соответствующих катионов



Р и с . 3 . Зависимость ККМ иодидов (АПИ) и пара-толуолсульфонатов (АПТ) 1-алкилпиридиния в водных растворах при 20°С от орбитальной энергии ВЗМО соответствующих катионов

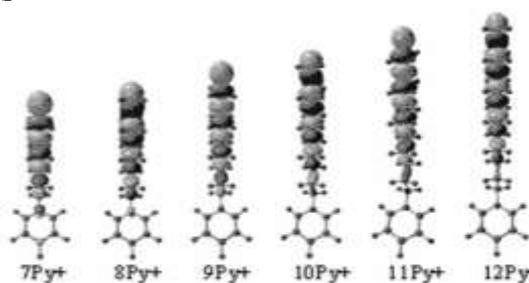
Т а б л и ц а .

Корреляционные уравнения взаимосвязи ККМ и энергии ВЗМО катиона ионной жидкости

Гомологический ряд	Корреляционное уравнение	Коэффициент корреляции (R)
1-Алкилпиридиний хлориды	$\lg \text{KKM} = -21,5 - 1,5 E_{\text{ВЗМО}}$	0.980
1-Алкилпиридиний бромиды	$\lg \text{KKM} = -22,2 - 1,5 E_{\text{ВЗМО}}$	0.990
1-Алкилпиридиний иодиды	$\lg \text{KKM} = -4,7 - 1,7 E_{\text{ВЗМО}}$	0.989
1-Алкилпиридиний бисульфаты	$\lg \text{KKM} = -32,8 - 2,4 E_{\text{ВЗМО}}$	0.975
1-Алкилпиридиний пара-толуолсульфонаты	$\lg \text{KKM} = -17,2 - 1,1 E_{\text{ВЗМО}}$	0.990
1-Алкилтриметиламмоний бромиды	$\lg \text{KKM} = -18,7 - 1,4 E_{\text{ВЗМО}}$	0.981

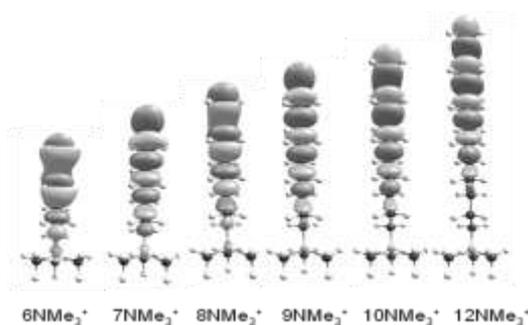
Полученные корреляционные уравнения представлены в таблице.

Как было показано нами ранее [1], основной вклад в структуру ВЗМО высших гомологов (C7-C16) катионов 1-алкилпиридиния вносят *p*-орбитали атомов углерода удаленных от атома азота метиленовых групп углеводородного заместителя и *s*-орбиталь атома концевой метильной группы (рис. 4).



Р и с . 4 . Изоповерхность ВЗМО катионов 1-алкилпиридиния ( $n\text{Py}^+$ ) в зависимости от длины ( $n$ ) углеводородного радикала

Состав ВЗМО гомологов алкилтриметиламмония также определяется вкладом *p*-орбиталей атомов углерода и *s*-орбиталей атомов водорода концевой метильной и соседних с ней метиленовых групп углеводородного радикала (рис. 5).



Р и с . 5 . Изоповерхность ВЗМО катионов алкилтриметиламмония ( $n\text{-NMe}_3^+$ ) в зависимости от длины ( $n$ ) углеводородного радикала

С позиций термодинамического подхода главной движущей силой мицеллообразования является энергия Гиббса переноса гидрофобного радикала молекулы поверхностно-активного вещества из воды в углеводородное ядро мицеллы [2]. В пределах гомологического ряда величина этой энергии линейно зависит от длины углеводородного

радикала. Полученные результаты подтверждают определяющую роль гидрофобного радикала в межмолекулярных взаимодействиях при мицеллообразовании в водных растворах исследованных солей и указывают на зависимость критической концентрации мицеллообразования от электростатических свойств катиона ионной жидкости.

Квантово-химические расчеты всех изученных изолированных структур катионов в основном состоянии в вакууме проводились с помощью программного комплекса Firefly (PC GAMESS) версия 7.1.G в рамках теории возмущения Мёллера-Плессе второго порядка в валентно-расщепленном базисе 6-31G, расширенном поляризационными d-функциями для неводородных атомов и p-функциями для атомов водорода (приближение MP2/6-31G(d,p)). Соответствие найденных геометрических параметров локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии подтверждалось расчетом частот гармонических колебаний на том же вычислительном уровне и отсутствием мнимых частот. Визуализация результатов расчетов проводилась с помощью программы Chemcraft.

Все 1-алкилпиридиниевые соли синтезированы автором по методике [3], их критические концентрации мицеллообразования (ККМ) в водных растворах определены нами по изотермам поверхностного натяжения, измеренного стандартным методом максимального давления в пузырьках при 20°C. Значения ККМ для 1-алкилтриметиламмоний бромидов взяты из работы [4].

#### Список литературы

1. Белоцерковец Н.И., Никольский В.М. // Журн. структурной химии, 2014. Т. 55, № 2, С. 230–236. – URL: <http://chemistry.tversu.ru/employees/214>
2. Смирнова Н.А. // Успехи химии, 2005. Т. 74. Вып. 2. С. 138–154.
3. Белоцерковец Н.И. Синтез поверхностно-активных азотсодержащих четвертичных солей на основе доступного сырья / Поверхностно-активные вещества: Синтез, свойства, применение: Сб. научн. тр. – Тверь, Твер. гос. ун-т, 2001. С. 15–22. – URL: <http://chemistry.tversu.ru/employees/214>
4. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др.; Л.: Химия, 1979. 376 с.

**INFLUENCE OF ELECTRONIC STRUCTURE OF CATIONS  
OF IONIC LIQUIDS ON MICELLE FORMATION  
IN THEIR AQUEOUS SOLUTIONS**

**N. I. Belotserkovets**

Tver State University, Tver

The quantitative correlations between the orbital energy of the frontier orbitals of the cations of ionic liquids of the 1-alkylpyridinium and alkyltrimethylammonium series and the micelle formation in their aqueous solutions are presented.

**Keywords:** *ionic liquids, 1-alkylpyridinium, alkyltrimethylammonium, frontier orbitals, orbital energy, micelle formation.*

*Об авторах:*

БЕЛОЦЕРКОВЕЦ Нина Ивановна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [belotserkovets.ni@tversu.ru](mailto:belotserkovets.ni@tversu.ru)

Поступила в редакцию 15 мая 2019 года.

УДК 532.614.2+678.02.66.095.24

## СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССА САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ L-ЦИСТЕИНА И СОЛЕЙ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ H<sub>2</sub>O И D<sub>2</sub>O

А.Н. Адамян, Д.В. Вишневецкий, С.Д. Хижняк,  
П.М. Пахомов

Тверской государственный университет  
*Кафедра физической химии*

Получены супрамолекулярные гидрогели на основе низкоконцентрированных растворов L-цистеина и ацетат серебра в тяжелой воде (D<sub>2</sub>O). Процессы самоорганизации L-цистеина и ацетата серебра в обычной и тяжелой воде исследованы методами УФ спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР) и спектроскопией ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Установлено, что при замене растворителя H<sub>2</sub>O на D<sub>2</sub>O происходит также происходит созревание цистеин-серебряного раствора, однако при этом наблюдается укрупнение размеров образующихся частиц в растворе. Добавление сульфата и хлорида натрия в созревший раствор L-цистеина и ацетат серебра на основе D<sub>2</sub>O приводит к гелеобразованию системы.

**Ключевые слова:** обычная и тяжелая вода, L-цистеин, ацетат серебра, самоорганизация, супрамолекулярный гидрогель.

DOI 10.26456/vtchem2019.2.3

В последнее время гидрогели на основе таких природных соединений, как аминокислоты, нуклеотиды, липиды и др., притягивают к себе все большее внимание, т.к. востребованы в области биомедицины, фармакологии и пищевых промышленности. Например, аминокислота L-цистеин обладает широким спектром фармакологического действия, а серебро характеризуется противовоспалительными и лечебными свойствами, поэтому изучение систем, на основе этих компонентов вызывает повышенный интерес. Авторы работы [1,2] обнаружили гелеобразование в низкоконцентрированных водных растворах (~0.01%) на основе аминокислоты L-цистеина (L-Cys) и нитрата серебра (ЦСР). Гелеобразование также происходит в растворах на основе L-cys и CH<sub>3</sub>COOAg [3]. L-Cys является уникальной аминокислотой, в состав которой входит три функциональных группы: amino, тиольная и карбоксильная. По-видимому, благодаря наличию именно этих функциональных групп реализуется простейший способ получения

гидрогелей на основе низкомолекулярных соединений путем смешивания водных растворов исходных компонентов.

На процесс гелеобразования оказывает влияние, как химическая природа аминокислоты, так и соли серебра. При этом возникает вопрос: а какова роль самой воды в процессе структурированности конечного гидрогеля? Возникают ли водородные связи непосредственно между группировками в цепях ЦСР или же они образуются с помощью воды? В работе [1] было показано, что смеси различных полярных растворителей, таких как пиридин, ДМСО, этанол, метанол с водой в определенных соотношениях ведут к процессу гелеобразования в ЦСР. Однако, в этом случае суммарные диэлектрические проницаемости смесей этих растворителей отличны от воды. В тоже время, известно, что диэлектрическая проницаемость тяжелой воды сходна с таковой для обычной воды [1]. Поэтому, следует ожидать, что замена  $H_2O$  на  $D_2O$  должна также вести к процессу гелеобразования. При этом следует отметить, что такие свойства, как прочность геля, размеры образующихся при самоорганизации частиц (кластеров или агрегатов) могут быть различными. Действительно, в работе [1] было показано, что замена обычной воды на тяжелую воду при гелеобразовании желатинаты увеличивала прочность гидрогеля, полученного на основе тяжелой воды, практически в два раза.

Тяжелая вода  $D_2O$  является изотопическим вариантом обычной воды  $H_2O$ , при этом каждый из атомов дейтерия  $D$  имеет дополнительный нейтрон, в то время как обычный водородный атом содержит только протон. Эти избыточные нейтроны делают тяжелую воду приблизительно на 10% более плотной, чем  $H_2O$ . Существует также еще несколько отличий  $D_2O$  от  $H_2O$ : во-первых, ОН-связи в  $H_2O$  более симметричны, чем ОD-связи в  $D_2O$ ; расстояние между атомами водорода в соседних молекулах на 2% больше для  $H_2O$ , чем в случае  $D_2O$ ; число водородных связей в расчете на одну молекулу воды меньше в  $H_2O$ , чем в  $D_2O$  (3,62 против 3,76) [4].

Кроме того, использование тяжелой воды может также решить важную задачу по определению молекулярной массы образующихся в ЦСР агрегатов и выяснению роли различных групп молекулы L-цистеина в процессе гелеобразования.

Целью данной работы является изучение процесса гелеобразования L-цистеин-ацетат и нитрат серебра в тяжелой воде при добавлении разных электролитов (хлорида и сульфата натрия) при помощи комплекса физико-химических методов исследования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы реактивы: ацетат серебра 99%, («Lancaster»), L-цистеин 99% («Acros»), сульфат натрия и хлорид натрия

хч. Все растворы готовили на дейтерированной воде ООО «Астрахим», Санкт-Петербург.

Для приготовления смесей на основе L-цистеина и ацетата серебра (AgAc) использовали растворы в тяжелой воде исходных компонентов с концентрацией 0.01 М. Для получения 2 мл исследуемой смеси к 0,6 мл раствора L-цистеина приливали 0.65 мл воды, а затем 0.75 мл раствора AgAc. Отношение молярных концентраций ионов серебра и цистеина в данном случае равно 1.25. После энергичного перемешивания растворов исходных компонентов получали слегка мутный раствор, который при стоянии в защищенном от света месте при комнатной температуре через 24 ч становился прозрачным, приобретая слегка желтое окрашивание. Этот прозрачный раствор – ЦСР/D<sub>2</sub>O – являлся прекурсором гидрогеля. При добавлении в ЦСР раствор сульфата или хлорида натрия получались тиксотропные гидрогели.

Метод приготовления растворов на основе D<sub>2</sub>O не отличается от метода приготовления растворов на основе H<sub>2</sub>O.

Электронные спектры исследуемых образцов регистрировали на УФ спектрофотометре “Evolution Array” (фирма “Thermo Scientific”) в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 мм.

Изучение растворов методом ДСР осуществляли с использованием анализатора Zetasizer “Nano ZS” (фирма “Malvern”) с He-Ne-лазером (633 нм) мощностью 4 мВт. Все измерения проводили при 25 °С в конфигурации обратного рассеяния (173°), обеспечивающей наибольшую чувствительность прибора. Расчет распределений частиц по размерам производился по формуле Стокса–Эйнштейна:

$$D = kT/6\pi\eta R,$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\eta$  – вязкость среды,  $R$  – радиус рассеивающих частиц.

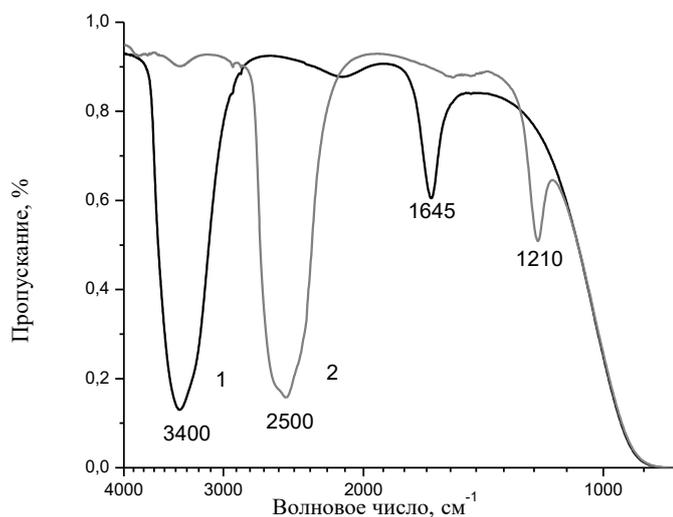
Исследование строения растворов и гелей также проводили методом ЯМР на спектрометре Bruker Avance 600 МГц, предназначенном для изучения жидких органических соединений (МГУ им. М.В. Ломоносова).

Прочность гелей оценивали по характеру деформации столбика геля в пробирке при переворачивании её на 180°. Соответствующая шкала прочности геля приведена в работах [1,5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химические реакции в тяжелой воде, в отличие от обычной воды, происходят медленнее, поскольку водородные связи с дейтерием сильнее, по сравнению с протием. В связи с этим свойства H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O существенно отличаются. H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O имеют также различные области

пропускания ИК излучения, что позволяет исследовать образцы в разных диапазонах ИК излучения. Спектры пропускания приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, положение полос поглощения валентных и деформационных колебаний из-за различия в массе колеблющихся группировок существенно отличаются. Кстати, метод дейтерозамещения широко используется в ИК спектроскопии при отнесении полос поглощения [6].



Р и с . 1 . ИК спектры пропускания H<sub>2</sub>O (1) и D<sub>2</sub>O (2)

Как и в случае ЦСР на основе обычной воды, при смешении исходных компонентов, растворенных в тяжелой воде, также сначала образуется мутная смесь, являющаяся также продуктом взаимодействия катиона серебра и тиольной группы цистеина, однако через 3-6 часов раствор становится прозрачным с желтоватым оттенком, что может свидетельствовать об образовании цепочечных структур из молекул меркаптида серебра (МС) [7]. Об этом свидетельствует наличие в УФ спектрах ЦСР на основе D<sub>2</sub>O двух полос поглощения – ~314 нм и ~387 нм (рис.1), аналогично данным УФ спектроскопии, полученным ранее для ЦСР на основе H<sub>2</sub>O. Предполагается, что полоса ~ 314 нм также связана с переносом заряда от донорных атомов серы к акцепторным атомам серебра, а слабая полоса с максимумом ~ 387 нм, соответствует взаимодействию Ag-S. Однако УФ спектры этих образцов при одинаковой концентрации L-цистеина (3 мМ) имеют различия: полосы поглощения в системе ЦСР/D<sub>2</sub>O более интенсивны, а также наблюдается сдвиг полосы в сторону больших длин волн, что может свидетельствовать о некотором отличии в формировании супрамолекулярных цепей из молекул МС.

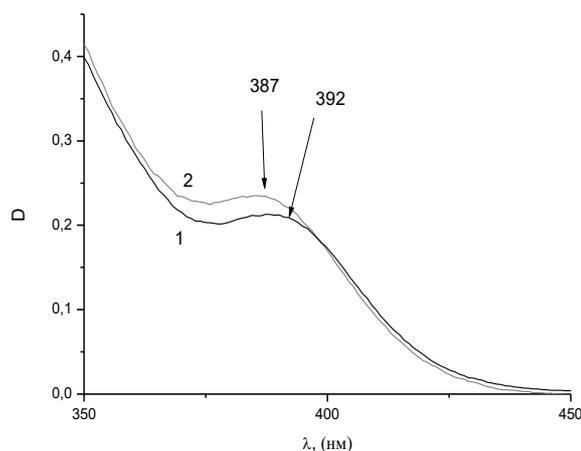


Рис. 2. Электронные спектры ЦСП/H<sub>2</sub>O (1) и ЦСП/D<sub>2</sub>O (2)

Добавление в раствор ЦСП/D<sub>2</sub>O электролитов (NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) приводит к гелеобразованию, по аналогии с ЦСП/H<sub>2</sub>O. При этом образуются 5-ти балльные по шкале прочности гидрогели.

Обнаружено, что добавление раствора хлорида натрия в ЦСП/D<sub>2</sub>O вносит значительные изменения в УФ спектрах (рис.3): в спектре видно, что исчезают две полосы поглощения с максимумами ~ 314 нм и ~ 387 нм и появляется новая полоса с максимумом ~ 354 нм (рис.3), которая свидетельствует об участии хлорид-иона в процессе гелеобразования.

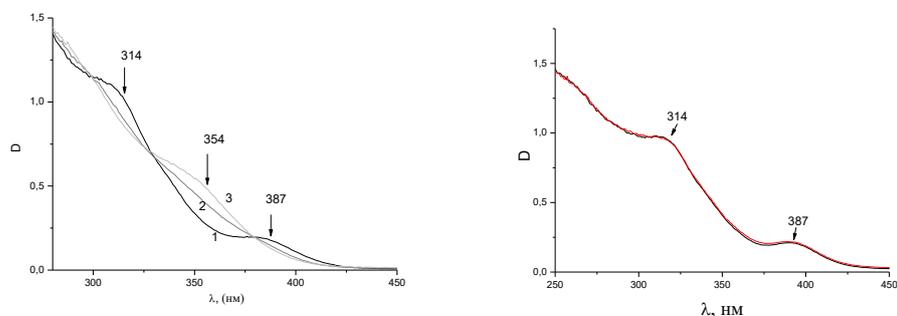


Рис. 3. Изменение электронных спектров образцов ЦСП/D<sub>2</sub>O + NaCl (а) через 1 мин. (1), через 1 ч. (2), через 3 ч (3) и ЦСП/D<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б) через 1 мин (1), через 3 часа (2)

Различия спектров гелей на основе NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показаны на рис. 3. Видно, что участие в процессе гелеобразования сульфат и хлорид иона происходит по-разному. При этом с хлорид-ионом происходит

образование комплексов, которые менее устойчивы во времени. Отсюда и наблюдаются значительные изменения в спектре по сравнению с сульфат-ионом.

По данным метода ДСР свежеприготовленный ЦСР/ $H_2O$  и ЦСР/ $D_2O$  имели полимодальное распределение частиц, имеющих разные размеры. Однако разбавление системы в 4 и 8 раз уже имели бимодальное распределение частиц, которые могут быть интерпретированы как фрагменты пространственной сетки, размеры которых меняются во времени (рис. 4). В ЦСР с  $D_2O$  диаметр частиц двух типов – зародышевых кластеров и агрегатов – заметно превосходит размеры этих же типов частиц в ЦСР с  $H_2O$ . Можно также заметить, что разбавление системы не приводит к разрушению кластеров на мелкие фрагменты, размер частиц с разбавлением изменяется не существенно (рис. 4б)

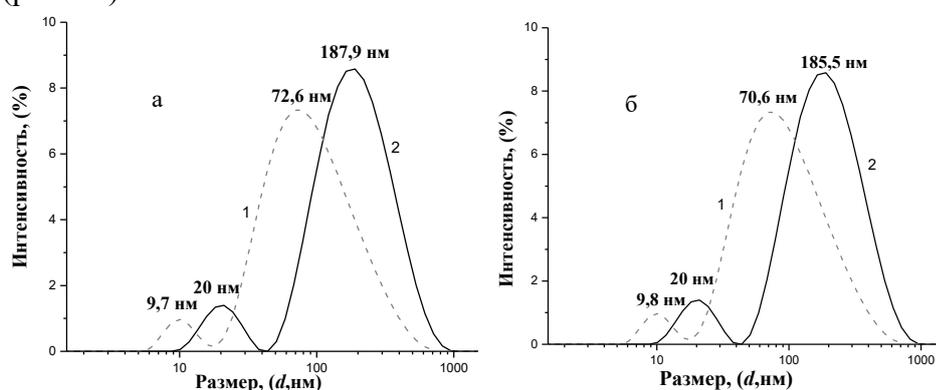


Рис. 4. Распределение частиц по размерам в системах L-Cys- $CH_3COOAg$  – (а - разбавленные системы на основе  $H_2O$  (1) и  $D_2O$  (2) в 4 раза) и L-Cys- $CH_3COOAg$  –б - разбавленные системы на основе  $H_2O$  (1) и  $D_2O$  (2) в 8 раз)  $C_{Cys}=3.0$  mM,  $C_{Ag^+}=3.75$  mM

Замена  $H_2O$  на  $D_2O$  делает возможным изучение ЦСР и гелей на основе L-цистеина и ацетата серебра методом ЯМР спектроскопии. Повышенное внимание привлекают основные полосы, имеющие интенсивное поглощение. В спектре ацетата серебра наблюдается полоса поглощения, характерная для протонов метильной группы, равная 1,78 миллионных долей. Оказалось, что при переходе от раствора ацетата серебра в тяжелой воде к ЦСР в обычной воде происходит сильный сдвиг протонов  $CH_3$ -группы (0.14 ppm) в область более слабого поля (1.92 миллионных долей), что свидетельствует об образовании супрамолекулярных цепей, а также о возможной локализации ацетатной заряженной группы в ядре супрамолекулярного кластера (рис. 5 а,б).

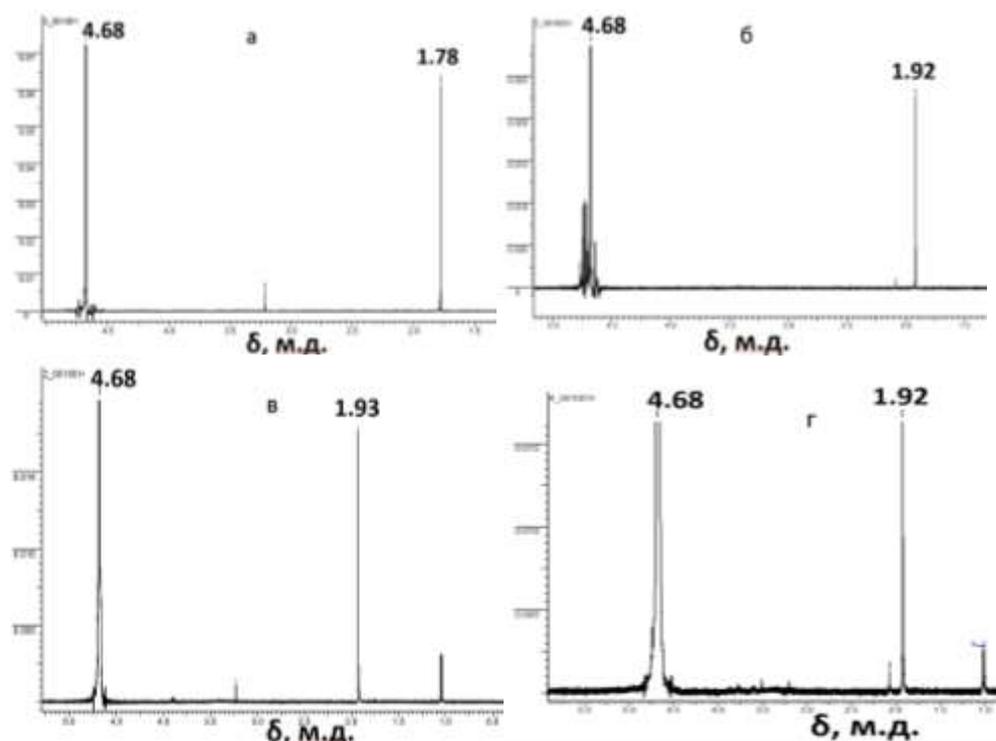
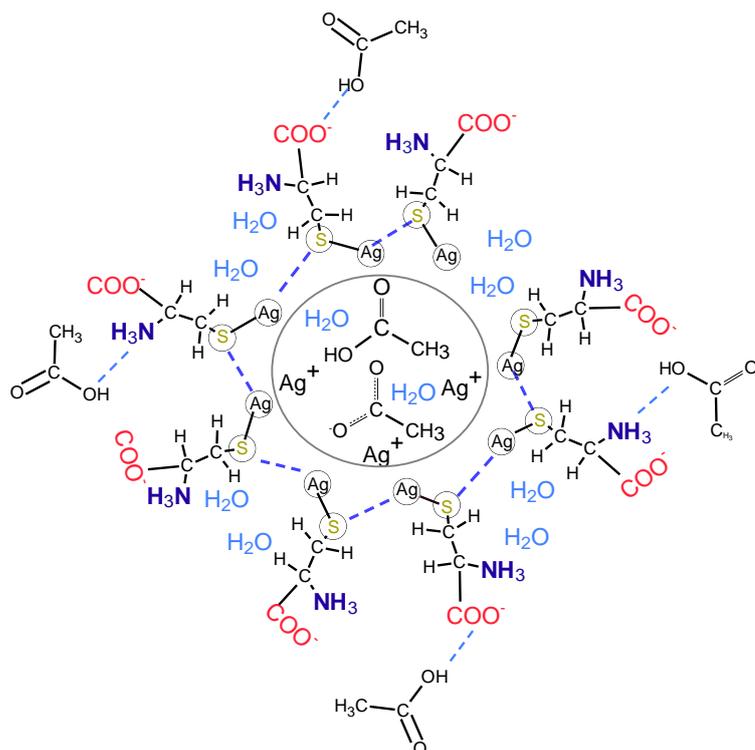


Рис. 5. ЯМР спектры раствора  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  в  $\text{D}_2\text{O}$  (а), ЦСР/ $\text{D}_2\text{O}$  (б), гель с  $\text{NaCl}/\text{D}_2\text{O}$  (в), гель с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (г)

Поскольку при переходе от ЦСР к гидрогелю сдвиг  $\text{CH}_3$ -группы не наблюдается, что может свидетельствовать о преимущественном образовании гель-сетки путем поверхностных взаимодействий кластеров (рис. 5 в,г).

Стоит отметить, что взаимодействует именно протонированная форма ацетат-иона в растворе, т.е. сама кислота, а не ацетат-анион (рис.б). Взаимодействие ацетат-аниона, по теории ЯМР, привело бы к сдвигу метильной группы в более сильное поле, однако наблюдается сдвиг в более слабое поле. Такой сдвиг говорит о возможности взаимодействия Н-протона протонированной формы ацетатной группы посредством образования водородной связи через этот протон и группировки кластера ЦСР ( $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{COO}^-$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{Ag}^+$ , S).

Полученные данные подтверждают полученные ранее результаты. Было установлено, что формируются супрамолекулярные цепочки типа  $(-\text{Ag-S(R)}-\text{Ag-S(R)}-)_n$  [8-10] и кластеры Ag-S. Исходя из этого предложено схематическое изображение образующихся кластеров МС в «созревшем» ЦСР (рис.б).



Р и с . 6. Схематическое изображение кластера МС в ЦСР

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

#### Список литературы

1. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: Твер. гос. университет, 2011. 272 с.
2. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров – Тверь: ТвГУ, 2007. Вып. 13. С. 140–147.
3. Адамян А.Н., Аверкин Д.В., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2016. N2. С. 89.
4. Soper A. K., Benmore C. J. // Phys. Rev. Lett. 101, 2008, p. 313.
5. Pakhomov P.M., Ovchinnikov M.M., Khizhnyak S.D. etc. // Polymer Science. Ser. A. 2011. V.53. N9. P. 820.
6. Richard Chudoba, Jan Heyda and Joachim Dzubiella. // Physics.chem-ph. – 2017. № 13 (12). P. 6317–6327.
7. Khizhnyak S.D., Komarov P.V., Ovchinnikov M.M., Zherenkova L.V. and Pakhomov P.M. // Soft Matter. 2017. V.30. N13 .P. 5168–5184.
8. Овчинников М.М., Перезовова Т.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь: ТвГУ. 2014. Вып. 20. С. 106–113.

9. Andersson L.O. // J. Polym. Sci. Part. A1. 1972. N10. P. 1963.  
10. Randazzo R., Mauro A.D., Urso A.D., Messina G.C., Compagnini G. etc. // J. Phys. Chem. B. 2015. V.119. P. 4898.

## COMPARISON OF THE SELF-ORGANIZATION PROCESS IN L-CYSTEINE AND SILVER ACETATE SOLUTION BASED ON H<sub>2</sub>O AND D<sub>2</sub>O

**A.N. Adamyan, D. V. Vishnevetsky, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov**

Tver State University

This article is devoted to the preparation and study of supramolecular hydrogels based on low-concentrated solutions of l-cysteine and silver acetate in heavy water (D<sub>2</sub>O). The self-organization of L-cysteine and silver acetate in ordinary and heavy water was studied by UV spectroscopy, dynamic light scattering and NMR spectroscopy. It was found that the replacement of the solvent H<sub>2</sub>O to D<sub>2</sub>O also occurs maturation of the cysteine-silver solution, but there is an increase in the size of the resulting particles in the solution. Gelation in a solution of l-cysteine and silver acetate based on D<sub>2</sub>O is observed after the addition of sodium sulfate and chloride.

**Keywords:** *ordinary and deuterated water, L-cysteine, silver acetate, self-organization, supramolecular gel.*

### *Об авторах:*

АДАМЯН Анна Нориковна – аспирант химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: [annadamyan1@rambler.ru](mailto:annadamyan1@rambler.ru)

ВИШНЕВЕЦКИЙ Дмитрий Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедрф физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [RICKASHET@YANDEX.RU](mailto:RICKASHET@YANDEX.RU)

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией спектроскопии ЦКП Тверского государственного университета, e-mail: [sveta\\_khizhnyak@mail.ru](mailto:sveta_khizhnyak@mail.ru)

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [pavel.pakhomov@mail.ru](mailto:pavel.pakhomov@mail.ru)

Поступила в редакцию 23 апреля 2019 года.

УДК 544.773.32:542.8

## ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ЭМУЛЬСИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.И. Маркова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

Тверской государственный университет

*Кафедра физической химии*

С помощью метода электронной спектроскопии в УФ и видимой областях исследована морфология двух видов эмульсий: сливки и вазелиновое масло в изопропиловом спирте. С использованием спектроскопического метода, основанного на анализе рассеивающей компоненты света, проходящего через образец, определены средние размеры частиц масла в воде или изопропиловом спирте и их распределение по размерам. Установлено, что с уменьшением концентрации масла в системе размеры частиц уменьшаются. В качестве независимых методов для изучения строения рассматриваемых эмульсий были использованы методы динамического светорассеяния (ДСР) и оптической микроскопии. Сопоставление спектроскопических данных по изучению морфологии эмульсий с методами ДСР и микроскопии, продемонстрировало хорошее согласие. Предложено использовать метод электронной спектроскопии для оценки размера частиц (капель) в эмульсиях.

**Ключевые слова:** эмульсии, методы электронной спектроскопии, ДСР и оптической микроскопии, средний размер рассеивающих частиц и их распределение по размерам.

DOI 10.26456/vtchem2019.2.4

Эмульсии – микрогетерогенные системы, состоящие из взаимно нерастворимых, тонко диспергированных жидкостей, чаще всего воды и масла. Эмульсии представляют собой грубодисперсные системы, размер частиц (капелек) в которых обычно находится в пределах от 1 до 50 мкм [1].

Жидкость, взвешенная в виде капелек, называется дисперсной фазой, а жидкость, в которой распределена дисперсная фаза, называется дисперсионной средой. Любую полярную жидкость принято обозначать буквой «В» – «вода», любую неполярную жидкость «М» – «масло». Неполярная фаза эмульсии может быть образована как истинными жидкими жирами, или минеральными маслами, так и другими неполярными жидкостями, в химическом отношении не имеющими ничего общего ни с жирами, ни с минеральными маслами (бензол и т.д.) [2].

Эмульсии имеют чрезвычайно широкое применение, причем не только созданные руками человека, но и природные, среди которых, в

первую очередь, следует выделить, например, молоко и его производные или латекс (млечный сок каучуконосных растений). Значение этих природных эмульсий трудно переоценить. Человек научился использовать их непосредственно, перерабатывать, получая из них массу продуктов и изделий. Но, вероятно, более важным является то, что человек, разобравшись в преимуществах эмульгированного состояния, смог искусственно получать эмульсии и использовать их в различных областях: пищевая, фармацевтическая, химическая промышленность и др.

Разбавленные эмульсии по своим свойствам близки к лиофобным зольям [3]:

- вследствие малых размеров частиц они седиментационно устойчивы;
- проявляются молекулярно–кинетические свойства – броуновское движение, диффузия;
- рассеивают падающий свет;
- коагулируют (коалесцируют) под действием электролитов в соответствии с правилом Шульце–Гарди.

Концентрированные эмульсии седиментационно неустойчивы: вследствие высокой концентрации капли находятся в контакте и легко наступает коалесценция. Устойчивость таких эмульсий зависит только от эмульгатора. Высококцентрированные эмульсии по своим свойствам сходны со структурированными коллоидными системами – гелями.

С эмульсиями имеют дело при проведении различных синтезов, эмульсии образуются также в экстракционных аппаратах, при процессах перемешивания. Эмульсии применяют для получения пористых органических сорбентов, мембран, пленок [4].

Эмульсии, с точки зрения оптики, относятся к «мутным» средам. Для таких сред при прохождении через них электромагнитного излучения должно происходить существенное снижение светопропускания за счет упругого рассеяния света на частицах (каплях), как и в случае других «мутных сред» (пористые или наполненные полимерные материалы, суспензии и др.). На этом принципе основан, например, метод нефелометрии [5]. Однако до сих пор для анализа морфологии эмульсий не используется спектроскопический подход, хотя применение спектроскопических методов для этих целей, по сравнению с другими, имеет ряд преимуществ: быстрота получения информации, не разрушаемость объекта исследования и др. [6, 7]. Поэтому целью настоящей работы является изучение возможности использования метода электронной спектроскопии для изучения морфологии эмульсий.

В качестве объектов исследования использованы следующие эмульсии: сливки (10%) разбавленные в воде до концентрации 0.025%,

0.0075%, 0.001% и 0.00025% и вазелиновое масло в изопропиловом спирте с концентрацией 9%, 8% и 7%. Концентрация сливок определяется по количеству молочного жира в эмульсии. Для диспергирования эмульсий использовали миксер VORTEX WISEMIX® VM-10 с орбитальным движением перемешивания. Эмульсии смешивали в небольших стеклянных емкостях с завинчивающимися крышками. Перемешивание происходило за счёт циркуляционного движения (осцилляции). Система вазелиновое масло/изопропиловый спирт взята как прототип полимерной эмульсии. Вазелиновое масло («жидкий парафин») – очищенная фракция нефти, получаемая после отгонки керосина, в которой нет вредных органических веществ и их соединений. Смесь предельных углеводородов с числом атомов углерода в цепи C=10–15.

Обе системы представлены в виде эмульсий I рода (прямые) М/В. Интенсивность рассеянного света определяется разностью показателей преломления между дисперсной фазой и дисперсной средой. Чем больше разность показателей преломления, тем выше интенсивность рассеянного света. В сливках (молочный жир-вода) показатели преломления дисперсионной фазы и дисперсной среды составляют для молочного жира – 1.4530 и воды – 1.3330, а для системы вазелиновое масло-изопропанол 1.5030 и 1.3776, соответственно, [8-10]. Такой разности показателей в исследуемых системах вполне достаточно для проявления сильного рассеяния в оптических спектрах [11].

Основным методом исследования являлась электронная спектроскопия (УФ и видимый диапазоны). Регистрация спектров пропускания осуществлялись на УФ спектрометре «EvolutionArray» фирма «ThermoScientific». Эмульсии заливали в кварцевую кювету толщиной 1 см. Метод изучения морфологии эмульсий с помощью электронной спектроскопии нами предлагается впервые. Он основан на прохождении электромагнитного излучения через оптически «мутную» среду. В этом случае происходят процессы поглощения и рассеяния света, при этом интенсивность падающего излучения  $I_0$  уменьшается до величины прошедшего излучения  $I_T$ . Коэффициент экстинкции (или ослабления) излучения  $\epsilon$  включает в себя поглощательную  $\epsilon_A$  и рассеивающую  $\epsilon_S$  части. Математически это можно выразить следующим образом:

$$\epsilon = \epsilon_A + \epsilon_S$$

Для получения распределения частиц по размерам из полученных электронных спектров, необходимо выполнить три операции:

1) провести коррекцию электронного спектра для исключения эффекта рассеяния;

2) произвести вычитание скорректированного спектра из спектра дисперсной среды для оценки рассеяния;

3) выполнить дифференцирование вычитаемого спектра для получения распределения частиц по размерам в соответствии с работой [11].

В качестве независимых методов исследования морфологии эмульсий использовали методы ДСР и оптической микроскопии. Размеры рассеивающих частиц для эмульсий методом ДСР оценивали на приборе «Zetasizer ZS» фирмы «Malvern Instruments Ltd.». Время проведения эксперимента в случае спектральных исследований достаточно длительно, поэтому для проведения анализа и получения достоверных данных необходимо было выбрать растворы наиболее стабильных концентраций, то есть после диспергирования системы, разбитые капли долгое время не должны соединяться в капли большего размера. Микрофотографии эмульсий получали на оптическом микроскопе «Nupregion-1000» фирмы «Bruker». Распределение рассеивающих капель по размерам на основе микроснимков строили с использованием программы ImagePro.

## Результаты и их обсуждение

### *Первый тип эмульсии – сливки*

Сливки представляют собой типичную эмульсию, в которой молочный жир, находящийся в виде жировых шариков (дисперсная фаза), диспергирован в плазме (дисперсной среде) и стабилизирован белками молока и фосфолипидами. Следует отметить, что для получения сливочного масла капли молочного жира должны иметь размер больше 100 нм, именно в целях определения размера капель жира в сливках можно использовать данный спектроскопический метод. На рис.1а представлены электронные спектры эмульсии сливки/вода разных концентраций и спектр дистиллированной воды (дисперсная среда). Данная эмульсия является многосоставной, так как помимо воды и капель жира в системе присутствуют липиды и белки, в том числе и глобулярный белок, создающие оболочку шариков жира, выполняющие роль поверхностно-активных веществ, вследствие этого эмульсия достаточно стабильна. Для всех спектров сливок различных концентраций характерен S-образный перегиб, благодаря наличию которого появляется возможность рассчитать средние размеры частиц по спектроскопической методике [11]. На рис.1б представлены распределения частиц (капли жира) по размерам в системе сливки/вода, полученные на основе электронных спектров (рис.1а). Из рис. 1б видно, что с увеличением концентрации жира в водной эмульсии, происходит увеличение размеров частиц, что свидетельствует о происходящем в сливках процессе агрегации.

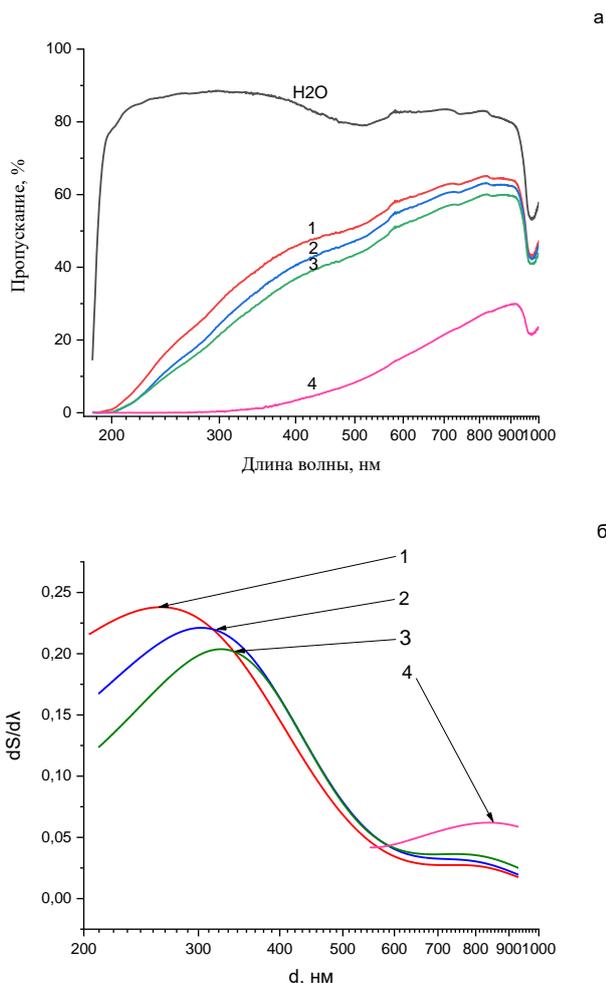


Рис. 1. (а) Электронные спектры сливок различных концентраций: 0.00025 (1), 0.001 (2), 0.0075 (3), и 0.025% (4) и воды дистиллированной. Время диспергирования 1 мин. (б) Распределение частиц по размерам для сливок разных концентрации, полученных на основе данных рис. 1а

На рис. 2 представлены кривые распределения рассеивающих частиц по размерам для рассматриваемых эмульсий (сливки), полученные с помощью метода ДСР. Сопоставляя данные методов оптической спектроскопии (рис. 1б) и ДСР (рис. 2) по распределению рассеивающих частиц по размерам видим, что в обоих случаях наблюдается четкая тенденция возрастания среднего размера частиц с ростом концентрации сливок. Кроме того, средний размер рассеивающих частиц в сливках, определенный с помощью метода ДСР, дает большие значения, что может быть связано с особенностями используемых методов. Интересно отметить, что глобулярный белок, имеющий сферическую форму, никак не отразился на кривой

распределения. Дело в том, что данный белок имеет свойство растворяться в воде, именно поэтому мы наблюдаем на кривой распределения лишь один пик, указывающий на капли молочного жира в эмульсии.

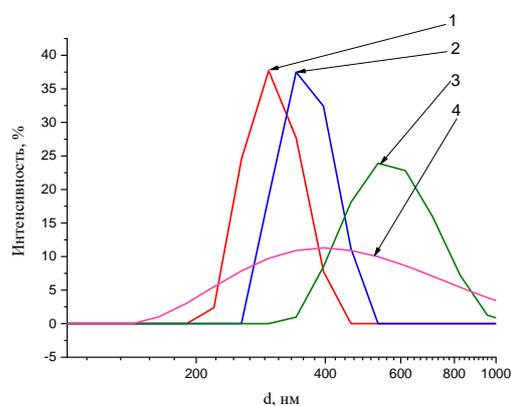


Рис. 2. Распределение частиц жира по размерам в сливках различной концентрации, полученное с помощью метода ДСР: 0,00025 (1), 0,0075 (2), 0,001 (3) и 0,025% (4). Время диспергирования 1 мин

На рис. 3а представлена микрофотография сливок с концентрацией 0,001%, полученная методом оптической микроскопии, демонстрирующая капельки жира разного размера. Результаты обработки данных микро снимка с помощью программы ImagePro. иллюстрирует рис. 3б.

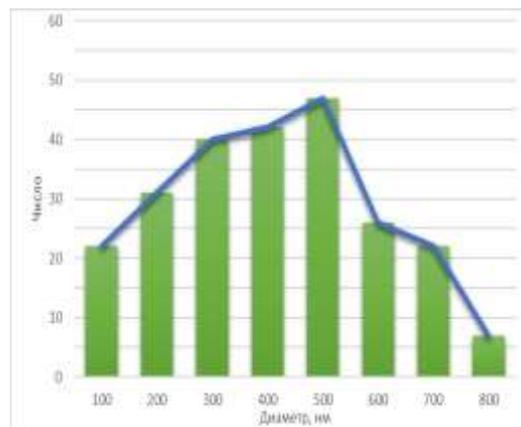
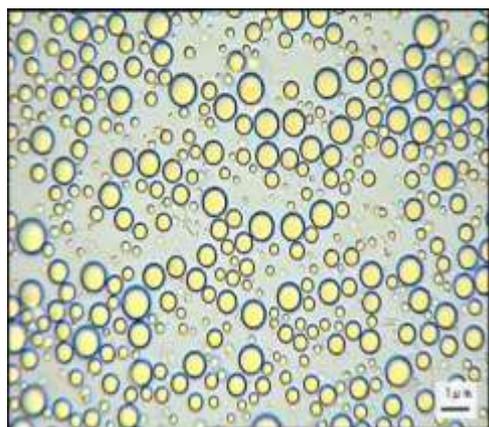


Рис. 3. а - Микрофотография сливок 0,001%. Время диспергирования 1 мин. б - Гистограмма распределения частиц жира в сливках (0,001%), полученная на основе данных рис. 3а

Сопоставляя распределение размеров частиц в сливках, полученное с помощью спектроскопического метода (рис. 1б) и метода оптической микроскопии (рис. 3б) легко заметить, что средние размеры капель дисперсной фазы для обоих методов практически совпадают.

*Второй тип эмульсии – вазелиновое масло в изопропиловом спирте*

Вазелиновое масло, хорошо взбитое с абсолютизированным изопропиловым спиртом, образует условно устойчивую эмульсию. На рис. 4 представлены электронные спектры эмульсии вазелиновое масло/изопропанол. Из рисунка видно, что с ростом концентрации вазелинового масла в эмульсии, пропускание в спектрах уменьшается и, в первую очередь, за счет рассеяния на каплях вазелинового масла. Из-за сильного поглощения на длинах волны 300 нм и меньше не удается наблюдать характерный S-образный перегиб. При этом видно, что в случае высоких концентраций масла перегиб сдвигается в сторону больших длин волн из-за агрегации капель, а сама точка перегиба в спектре, характеризующая средний размер капель, даже при концентрации масла 9% лежит ниже 300 нм.

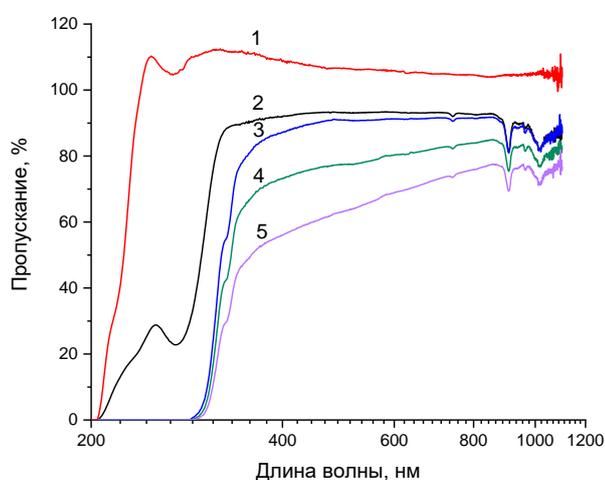


Рис. 4. Электронные спектры эмульсии вазелиновое масло/изопропиловый спирт: вазелиновое масло (1), изопропиловый спирт (2), концентрация масла в спирте 7(3), 8(4) и 9% (5). Время диспергирования 4 мин

Рис. 5 демонстрирует, как стабильность эмульсии изменяется во времени. Спектр (1) записан сразу после перемешивания, регистрация результатов проводилась с интервалом в 2 мин, последний спектр был записан через 10 мин после перемешивания. Видно, что через 6 мин после перемешивания спектры (4-6) изменяются незначительно и можно предположить, что в этот промежуток времени самые мелкие капли масла соединились в более крупные, при этом большие капли остались в дисперсной среде без значительных изменений. Таким образом, распределение капель по размерам в данной эмульсии описывается бимодальным распределением. Метод ДСР (рис.6)

подтверждает наше предположение о бимодальности распределения частиц, и также демонстрирует два типа капель. Со временем капли меньшего размера, соединяются, что наглядно показано на рис.6: интенсивность рассеяния частиц с размером  $\sim 1,5$  нм уменьшается, а интенсивность рассеяния частиц с размером  $\sim 300-400$  нм возрастает, и частицы укрупняются с увеличением времени после диспергирования.

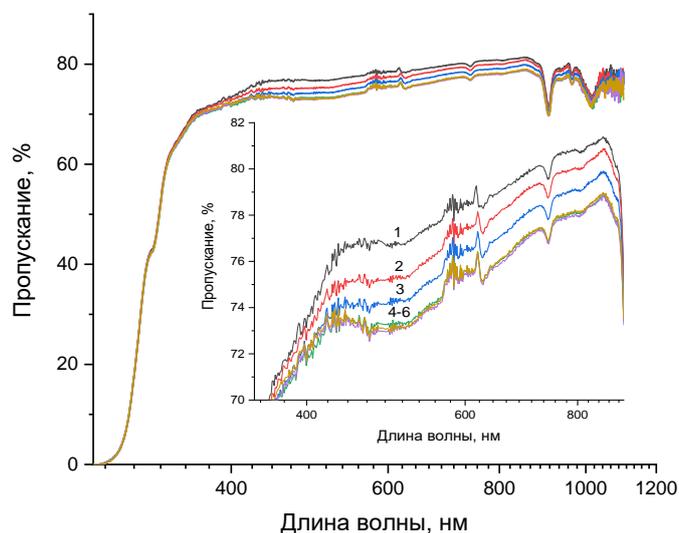


Рис. 5. Электронные спектры эмульсии вазелинового масла/изопропанол 7%, (1) – сразу после смешивания, (2) через 2 минуты, (3) – 4 минуты, (4) – 6 минут, (5) – 8 минут, (6) – 10 минут

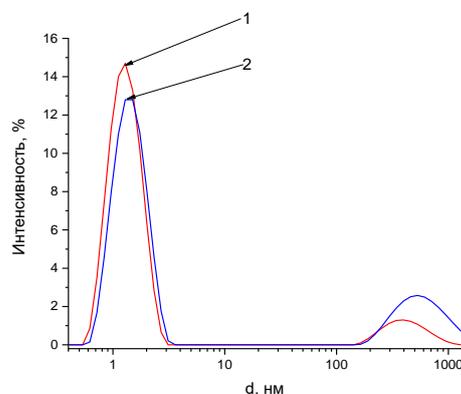


Рис. 6. Распределение частиц по размерам в системе вазелиновое масло/изопропанол через 2 (1) и через 8 мин после перемешивания(2)

Рис. 7 характеризует изменение кривых распределения частиц по размерам на основе данных метода ДСР в зависимости от концентрации вазелинового масла в эмульсии. Из рисунка видно, что с ростом концентрации вазелинового масла в изопропаноле возрастает число капель большего размера. Данный факт свидетельствует о наличии процесса флокуляции при росте концентрации

дисперсной фазы в эмульсии. Следует также отметить, что с увеличением концентрации масла в эмульсии от 7 до 9% средний размер больших

капель возрастает с 250 до 400 нм. Сравнивая эти данные с результатами спектроскопического метода (рис. 4), можно констатировать, что точка перегиба в оптическом спектре лежит в области сильного поглощения (~ 300нм и ниже).

На рис.8а представлена микрофотография системы вазелиновое масло/изопропанол с концентрацией 7%, полученная методом оптиче-

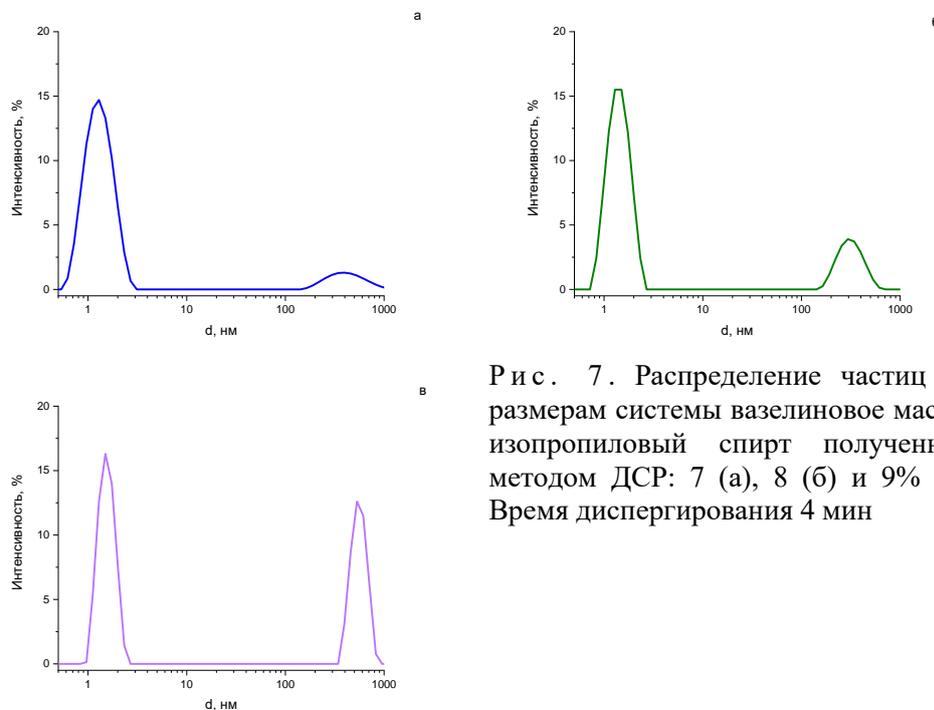


Рис. 7. Распределение частиц по размерам системы вазелиновое масло/изопропиловый спирт полученные методом ДСР: 7 (а), 8 (б) и 9% (в). Время диспергирования 4 мин

кой микроскопии, демонстрирующая капельки масла большего размера (~ 300 нм). Результаты обработки данных микроснимка с помощью программы ImagePro показаны на рис 8б.

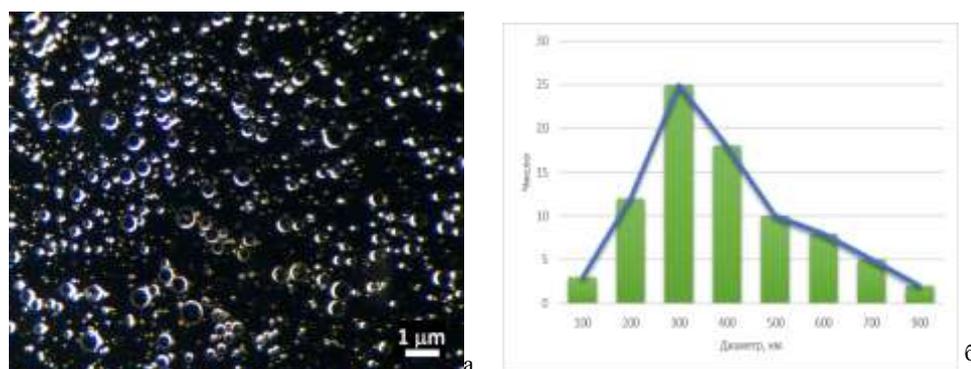


Рис. 8. а – Микрофотография эмульсии вазелиновое масло/изопропиловый спирт 7%. Время диспергирования 4 мин. б - Гистограмма распределения частиц масла в эмульсии(7%)

Из сопоставления данных, полученных методом ДСР и методом микроскопии (рис. 7а и 8а), видно, что распределение капель по размерам, полученное независимыми методами, имеет неплохое сходство.

Из приведенных выше данных, полученных для двух различных эмульсий с помощью различных независимых методов, можно заключить, что метод оптической спектроскопии является эффективным и достоверным при изучении морфологии эмульсий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

### Список литературы

1. Эмульсии. Под редакцией Ф. Шермана. Пер. с англ. под ред. А. А. Абрамова. Л.: Химия, 1972, 448 с.
2. Захарченков В.Н. Коллоидная химия. Учебник для медвузов. М: «Высш. школа», 1974, 216 с.
3. Каряченко А.А., Монжос Ю.В., Галиакберова Ф.Н. // Научные труды ДонНТУ, Серия №2(17)«Горно-геологическая», Донецк, 2012, С. 65–70.
4. Тиньгаева Е.А., Козлова Г.А., Уханова Н.Ю., Ходяшев Н.Б. Физическая и коллоидная химия. Дисперсные системы. Учебно-методическое пособие. Пермь: Перм. нац.исслед. политехн. ун-та, 2014, 90 с.
5. Амелина Г.Н., Леонова Л.А. Нефелометрия и турбидиметрия. ФГБАОУ ВО НИ ТПУ, 2015, 76 с.
6. Королева О.Е., Григорьева И.А., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // ВестникТвГУ. Серия: Химия, 2018, №3, С.119–131.
7. Ситникова В.Е., Хижняк С.Д., Пахомов П. М. // EuropeanResearcher, 2013, Vol.(63), № 11-2. С.2666–2674.
8. Егорова А.Ю., Мажукина О.А. Химические основы биологических процессов (экспериментальные и теоретические задачи): Учебно-методическое пособие. Саратов: СГУ, 2013, 107 с.
9. «Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974, 200 с.
10. Егорова О.В. Иммерсионный метод микроскопического наблюдения. Обзор. Гостандарт, Москва, Россия, 2005, 116 с.
11. Маланин М.Н. «Спектроскопическое изучение пористости полимеров» Дисс. на соискание ученой степени к.х.н.. Тверь: ТвГУ, 2007. 155 с.

## UV SPECTROSCOPIC METHOD FOR STUDYING THE MORPHOLOGY OF EMULSIONS

A.I. Markova, S.D. Khizhnyk, P.M. Pakhomov

TverStateUniversity, Tver

The morphology of two types of emulsions: cream and vaseline oil in isopropyl alcohol was studied using the method of electron spectroscopy in UV and visible regions. Using a spectroscopic method based on the analysis of the scattering component of the light passing through the sample, the average size of the oil particles in water or isopropyl alcohol and their size distribution were determined. It was found that with a decrease in the concentration of oil in the particle size decreases. Dynamic light scattering (DLS) and optical microscopy were used as independent methods to study the structure of the emulsions in question. Comparison of spectroscopic data on the study of emulsion morphology with DLS and microscopy methods showed good agreement. It is proposed to use the method of electron spectroscopy to estimate the size of particles (drops) in emulsions.

**Keywords:** *emulsions, electron spectroscopy, DLS and optical microscopy, the average size of the scattering particles and their size distribution.* **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

*Об авторах:*

МАРКОВА Алена Игорьевна–аспирант кафедры физической химии, Тверского государственного университета, e-mail: [kulema1992@mail.ru](mailto:kulema1992@mail.ru)

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна–кандидат химических наук, зав. лабораторией спектроскопии Тверского государственного университета, e-mail: [sveta\\_khizhnyak@mail.ru](mailto:sveta_khizhnyak@mail.ru)

ПАХОМОВ Павел Михайлович–доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии Тверского государственного университета, email: [pavel.pakhomov@mail.ru](mailto:pavel.pakhomov@mail.ru)

Поступила в редакцию 15 мая 2019 года.

УДК 577.1:543.422.27

## ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В НИЗКО КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ L-ЦИСТЕИНА, АЦЕТАТА СЕРЕБРА И ХЛОРИДА НАТРИЯ

Д. В. Аверкин, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов

Тверской государственный университет  
Кафедра физической химии

Проведено комплексное исследование механизма самоорганизации в низкоконцентрированных водных растворах, содержащих L-цистеин, ацетат серебра и хлорид натрия, с помощью методов вискозиметрии, кондуктометрии, рН-метрии, измерений дзета-потенциала и УФ спектроскопии. На основе ранее полученных данных и настоящих исследований показано, что процесс самоорганизации сопровождается образованием и укрупнением кластеров из олигомерных цепочек меркаптида серебра с последующим их связыванием в пространственную сетку благодаря электрокинетическим взаимодействиям ионов электролита на поверхности кластеров.

**Ключевые слова:** ацетат серебра, L-цистеин, цистеин-серебряный раствор, самоорганизация, хлорид натрия, гидрогель.

DOI 10.26456/vtchem2019.2.5

Некоторые гидрогели супрамолекулярных полимеров вызывают научный интерес в биомедицинской химии благодаря как возможностям реализации системы «гость-хозяин» для доставки различных биоактивных соединений, таких как антибиотики и противоопухолевые препараты в определенные участки организма [1,2], так и благодаря биологической активности соединений, их образующих [3]. Помимо практического интереса, в низкоконцентрированных супрамолекулярных системах можно легче и детальней исследовать процессы самоорганизации [4]. Например, в низкоконцентрированных водных растворах на основе L-цистеина и ионов серебра (цистеин-серебряный раствор – ЦСР) могут формироваться биосовместимые физические гели при добавлении некоторых электролитов [5]. Характерной особенностью ЦСР является способность к гелеобразованию при низком содержании дисперсной фазы, тиксотропное поведение и наличие в системе биоактивных веществ, таких как серебро и аминокислота L-цистеин. Тип электролита определяет не только прочностные характеристики геля, но и его стабильность во времени. В работах [4-7] авторами детально исследованы процессы самоорганизации и гелеобразования в ЦСР, приготовленных на основе

L-цистеина и нитрата серебра, также авторами была описана структура этих систем. В пространстве фрагменты пространственной сетки гидрогелей на основе ЦСР построены из пересекающихся цепочек кластеров [4], которые, в свою очередь, образуются из молекул меркаптида серебра (МС). В водном растворе на основе L-цистеина и ацетата серебра (ЦСРац) обнаружен факт гелеобразования и проведено исследование процессов самоорганизации при добавлении различных инициаторов: солей сульфатов и хлоридов различных металлов [9], установлены основные стадии процесса самоорганизации, однако было отмечено, что системы с хлорид-анионом требуют дальнейшего подробного исследования механизма гелеобразования.

Данная работа посвящена исследованию механизма гелеобразования в ЦСРац под воздействием электролита (NaCl) с помощью различных физико-химических методов.

Для приготовления смесей на основе L-цистеина и ацетата серебра  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  (AgAc) использовали водные растворы исходных компонентов с концентрацией 0,01 М. Для получения 2 мл исследуемой смеси к 0.60 мл раствора L-цистеина приливали 0.65 мл воды, а затем 0.75 мл раствора AgAc. Отношение молярных концентраций ионов серебра и L-цистеина в данном случае равно 1.25. После энергичного перемешивания растворов исходных компонентов получали слегка мутный раствор, который при стоянии в защищенном от света месте при комнатной температуре через 4-6 ч становился прозрачным, приобретая слегка желтое окрашивание. Этот прозрачный раствор ЦСРац является прекурсором гидрогеля.

Гидрогели получали путем добавления в раствор ЦСРац водного раствора NaCl с концентрацией 0.02 М. Смесь перемешивали и оставляли в защищенном от света месте при комнатной температуре.

Для приготовления разбавленных систем, необходимых в методах измерений дзета-потенциала, на стадии подготовки прекурсора ЦСРац производилось увеличение объема добавляемой воды с сохранением молярного отношения концентраций ионов серебра и L-цистеина. Дальнейшие шаги аналогичны приготовлению неразбавленного ЦСРац. Добавляемые растворы электролитов также разбавлялись дистиллированной водой в том же соотношении, что и исследуемый раствор прекурсора.

Реологические исследования проводили на вибрационном лепестковом вискозиметре «SV-10» фирмы A&D Company. Вибрация двух тонких сенсорных пластин производилась с частотой 30 Гц и постоянной амплитудой ~1 мм. Температура исследуемых образцов составляла 22-23°C. Все образцы готовились и хранились в специальных кюветах объемом 10 мл, которые крепились к сенсорному устройству.

Измерения величины рН проводились на рН-метре «Seven Multi S70» («Mettler Toledo»), регистрация данных производилась в условиях постоянного объема исследуемых систем (10мл) во временных промежутках  $t_0$  (момент добавления электролита) и  $t$  спустя 30 мин нахождения системы в покое; перед регистрацией данных в момент  $t$  образцы перемешивались с целью разрушения пространственных образований. Во время эксперимента система термостатировалась при температуре  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

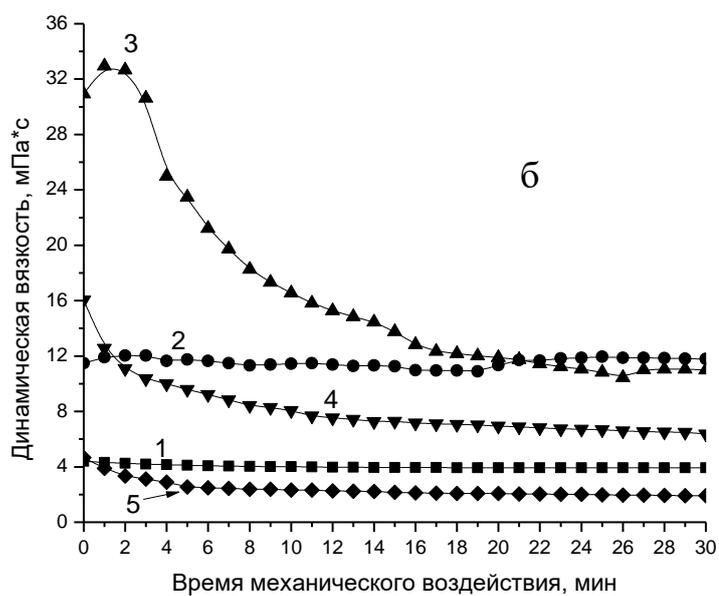
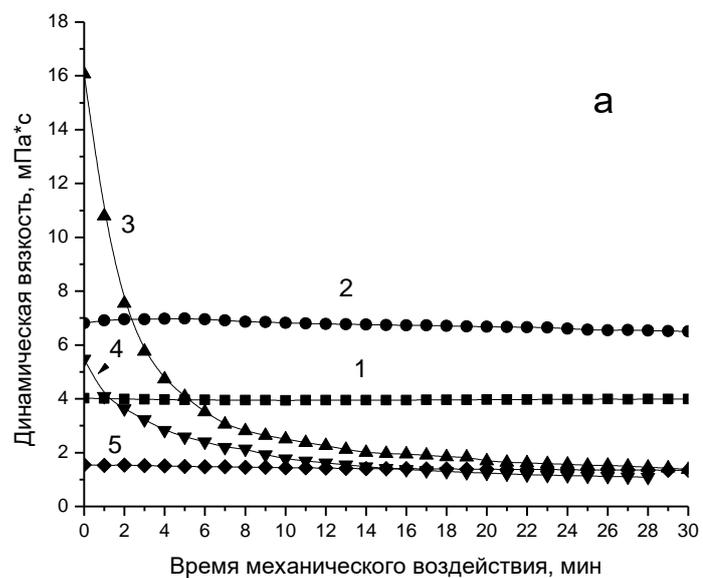
Измерение удельной электропроводности происходило с помощью кондуктометра Mettler Toledo Sevencompact S230, условия эксперимента были схожи с условиями эксперимента измерения рН, однако регистрация данных происходила каждые 5 мин до установления равновесного состояния системы и получения стабильного значения удельной электропроводности.

Измерение дзета-потенциала агрегатов в образцах осуществляли с использованием анализатора Zetasizer «Nano ZS» (фирма «Malvern»). Измерения проводились путем подготовки необходимого исследуемого раствора, после чего он вносился в объеме 0.8 мл в U-образную капиллярную кювету, помещался в кюветную камеру, далее происходили измерения.

Электронные спектры исследуемых образцов регистрировали на УФ-спектрофотометре «Evolution Array» (фирма «Thermo Scientific») в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важнейшей характеристикой гелей являются прочностные свойства, которые обусловлены наличием пространственной сетки. В супрамолекулярных гелях образование пространственной сетки происходит за счет слабых межмолекулярных взаимодействий (электростатическое, гидрофобное, водородная связь и др.). Поскольку в супрамолекулярных гелях и сами молекулярные цепи состоят из супрамономеров, связанных такими же слабыми взаимодействиями, то даже небольшое механическое воздействие на супрамолекулярный гель вызывает разрушение пространственной сетки. Эффективным методом исследования наличия пространственной структуры в ЦСРац являются реологические испытания образцов. Вискозиметрические измерения были проведены в диапазоне концентраций инициатора NaCl от 0 до  $58 \cdot 10^{-4}$  М с целью поиска наиболее прочных сеточных структур.



Р и с . 1. Зависимость динамической вязкости систем ЦСРац–NaCl от времени стояния образца в покое: а - 1.5 часа, б - 48 часов;  $C_{NaCl}$ :  $5 \cdot 10^{-4}$  М (1),  $14 \cdot 10^{-4}$  М (2),  $20 \cdot 10^{-4}$  М (3),  $40 \cdot 10^{-4}$  М (4) и  $58 \cdot 10^{-4}$  М (5)

Установлено, что на процесс самоорганизации основное влияние оказывают количество инициатора и время стояния образца. Согласно полученным данным, при концентрациях NaCl, соответственно равных  $5 \cdot 10^{-4}$  М и  $14 \cdot 10^{-4}$  М (рис. 1а), происходит увеличение значения динамической вязкости по мере увеличения концентрации электролита, также вязкость этих систем постоянна во времени, что говорит об отсутствии плотных пространственных структур. Время стояния системы с концентрацией NaCl  $5 \cdot 10^{-4}$  М в покое 1.5 и 48 час (рис. 1 а,б, кривая 1) не оказывает существенного влияния на вязкость. В системе с концентрацией NaCl  $14 \cdot 10^{-4}$  М (рис. 1б, кривая 2) происходит заметное увеличение динамической вязкости. Особенно прочная структура геля получается при концентрации электролита  $20 \cdot 10^{-4}$  М (рис. 1а, кривая 3), так как уже спустя полтора часа с момента введения электролита происходит увеличение вязкости, которая на порядок выше вязкости других образцов. Через 48 час система с концентрацией NaCl  $20 \cdot 10^{-4}$  М (рис. 1б, кривая 3) демонстрирует дальнейший рост вязкости, что свидетельствует об увеличении прочности пространственной сетки. Система с концентрацией NaCl  $40 \cdot 10^{-4}$  М (рис. 1а, кривая 4) ведет себя сходным образом с образцом 3 и для него также характерно нелинейное изменение вязкости в ходе измерений, но значения динамической вязкости в 2-4 раза меньше, чем у образца 3. По-видимому, с ростом концентрации электролита в растворе происходит взаимодействие серебра с избытком хлора, что ведет к деструкции пространственной сетки геля. При концентрации электролита выше  $40 \cdot 10^{-4}$  М (рис. 1 а,б) происходит разрушение геля и выпадение осадка белого цвета, предположительно хлорида серебра.

Также отличительной чертой систем 3 и 4 относительно прочих образцов является сильное падение вязкости в процессе измерения - этот факт говорит о наличии плотной пространственной сетки в образцах, которая подвергается сильной деформации. Динамическая вязкость образцов в результате падает до значений раствора ЦСРац (~2 мПа·с). Небольшой рост в начале измерения для образца 3 (рис. 1б, кривая 3) говорит об особенной плотности пространственной сетки относительно прочих образцов, т.к. происходит увеличение сопротивления колебанию, передаваемому лепестками вискозиметра, и накопление избыточной энергии внутри пространственной сетки до момента её деструкции.

Наибольшая прочность пространственной сетки гидрогеля наблюдается при концентрации электролита  $20 \cdot 10^{-4}$  М и увеличивается со временем стояния образца в покое после сливания водных растворов ЦСРац и NaCl. Прочность пространственной сетки гидрогеля, в первую очередь, обусловлена числом сшивок между олигомерными цепями МС.

Для установления механизма встраивания ионов в агрегаты ЦСРац особый интерес представляет собой участок с концентрацией хлорида натрия в растворе  $0-20 \cdot 10^{-4} \text{ M NaCl}$  (рис. 1). С этой целью были проведены измерения удельной электропроводности системы при ступенчатом введении малых объемов электролита с шагом  $0.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  и последующей регистрации электропроводности до момента установления стабильного значения. На рис. 2 представлены две концентрационные зависимости удельной электропроводности: одна соответствует изменению удельной электропроводности системы в момент введения электролита (рис. 2а), другая получена в момент достижения равновесия в системе (рис. 2б).

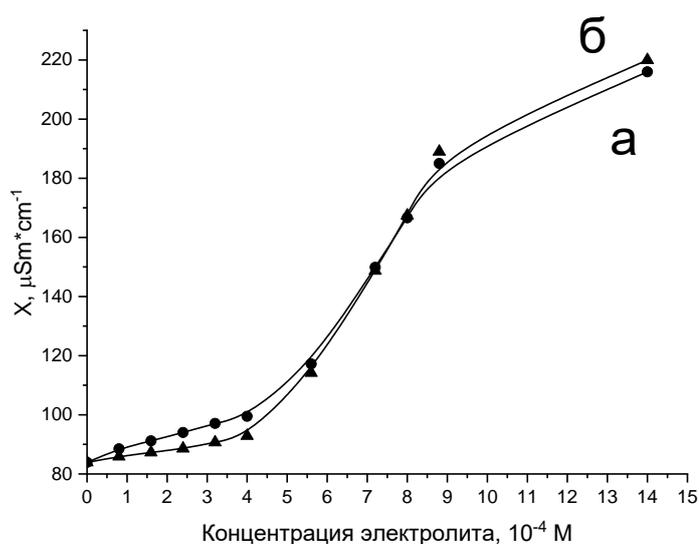


Рис. 2. Зависимость значения удельной электропроводности от концентрации электролита: а – в момент добавления электролита, б – в момент установления равновесия в системе

Из рисунка видно, что концентрационная зависимость электропроводности в ЦСРац описывается S-образной кривой, на которой можно выделить три участка: I участок отвечает слабому росту электропроводности при изменении содержания электролита от 0 до  $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , II участок с изменением концентрации электролита от  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  соответствует основному росту электропроводности в системе и, наконец, на III участке от  $9 \cdot 10^{-4}$  до  $14 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  рост электропроводности замедляется. Процессу структурообразования соответствуют адсорбция ионов  $\text{NaCl}$  до концентрации в системе  $8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  (рис 2 а,б) и процессы, сопровождающиеся увеличением электропроводности. Это явление указывает на процессы встраивания ионов электролита в кластеры ЦСРац и дальнейшие разрушение

исходных кластеров по мере увеличения концентрации электролита в растворе. Учитывая данные вискозиметрии (рис. 1), можно предположить, что концентрация  $\text{NaCl } 8.0 \pm 0.8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  является предельной концентрацией ионов электролита в ЦСРац, которая не приводит к разрушению исходных кластеров и олигомерных цепей из молекул МС в ЦСРац, наблюдаемых ранее [7]. Дальнейшее введение электролита инициирует процесс модификации кластеров ЦСРац и образование пространственной сетки гидрогеля ЦСРац- $\text{NaCl}$ . Подобные изменения могут быть связаны с введением катионов  $\text{Na}^+$ , которые благодаря малому радиусу способны подойти к карбоксильным группам L-цистеина и ацетат-анионам в структуре кластеров.

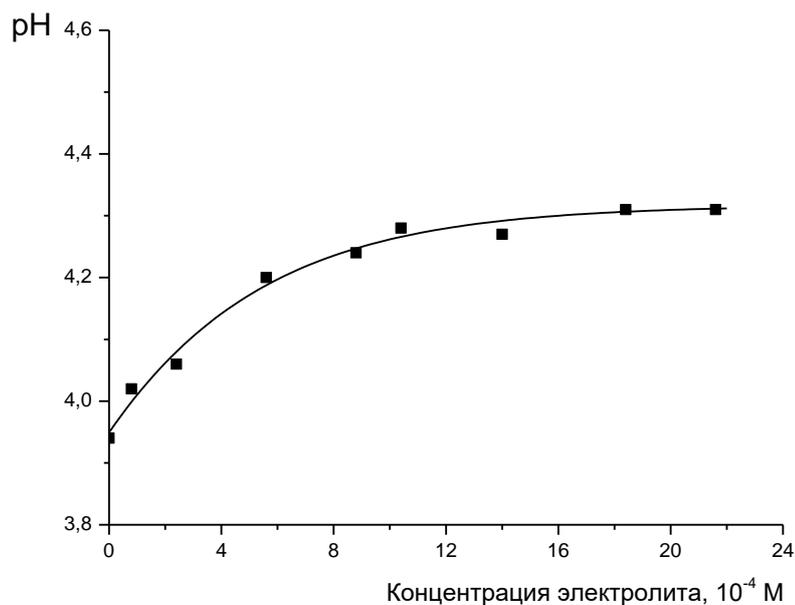
В работе [8] были рассмотрены возможные механизмы взаимодействия между катионами металлов и функциональными группами аминокислоты. Согласно результатам проведенного исследования, для катионов  $\text{Na}^+$  наиболее характерно взаимодействие с функциональными группами аминокислоты с преимущественным распределением электронной плотности между карбоксильной и тиольной группами, однако в случае блокировки тиольной группы наиболее вероятно связывание катиона с карбоксильной группой. Однако для точного определения механизма встраивания катионов  $\text{Na}^+$  необходимо знать значения рН в каждой точке концентрации  $\text{NaCl}$  в системе ЦСРац- $\text{NaCl}$  с целью определения зарядового состояния каждой функциональной группы и общей степени протонирования молекулы аминокислоты.

В предыдущих работах авторов [4-7] было выдвинуто предположение, что элементарными агрегатами ЦСРац являются кластеры, состоящие из линейно соединенных между собой молекул МС разной длины цепи. Супрамолекулярный характер связывания между молекулами МС рассматривается в работах [9,10]. Авторы работы [10] подчеркивают сложную природу процессов структурообразования системы L-цистеин - серебро. В работе [11] было проведено компьютерное моделирование процесса самоорганизации серебра с аминокислотой L-цистеин. В результате была предложена модель организации кластеров МС посредством слабых водородных связей по функциональным группам L-цистеина, где в роли связывающих элементов выступают ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и анионы остатка соли серебра.

По мере увеличения концентрации  $\text{NaCl}$  в системе ЦСРац- $\text{NaCl}$  происходит увеличение и последующая стабилизация значения кислотного числа, начиная с концентрации электролита в системе, равной  $4,2 \cdot 10^{-4} \pm 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  (рис. 3). С увеличением значения рН в кластерах происходит депротонирование как слабых водородных связей между кластерами в ЦСРац, так и самих молекул МС внутри кластеров.

В результате уменьшается число ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и увеличивается число несвязанных карбоксильных групп в молекулах МС.

После введения каждого объема соли-инициатора в раствор ЦСРац по результату измерений наблюдается одно численное значение дзета-потенциала. Это, а также малое значение среднеквадратичного отклонения, говорит о том, что все агрегаты в системе ЦСРац схожи по своему строению и свойствам и в дальнейшем процессы структурообразования целесообразно рассматривать с точки зрения теории двойного электрического слоя (ДЭС).



Р и с . 3 . Зависимость pH от концентрации электролита в системе ЦСРац-NaCl

При добавлении хлорида натрия в ЦСРац происходит увеличение электрофоретической мобильности агрегатов (табл. 1), после чего их мобильность возвращается к прежним значениям и начинает постепенно уменьшаться; дзета-потенциал показывает увеличение заряда при концентрации  $3,2 \cdot 10^{-4}$  М после уменьшения на концентрациях  $0 - 3,2 \cdot 10^{-4}$  М; далее, так же, как и в случае pH, значения дзета-потенциала для систем ЦСРац-NaCl стабилизируются в промежутке с концентрацией NaCl больше  $3,2 \cdot 10^{-4}$  М и при увеличении концентрации электролита происходит уменьшение значений дзета-потенциала. Обращаясь к теории ДЭС, можно предположить, что причинами подобного изменения заряда могут служить процессы, связанные с уменьшением отрицательного поверхностного потенциала кластера при введении катионов  $\text{Na}^+$ . В этом случае происходит

адсорбция катионов  $\text{Na}^+$  на поверхности кластеров, адсорбционными центрами могут являться отрицательно заряженные карбоксильные группы L-цистеина  $-\text{COO}^{\delta-}$ , а также ацетат-анионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  оставшиеся от диссоциации ацетата серебра. Возрастание значение в концентрации  $\text{NaCl}$   $3,2 \cdot 10^{-4}\text{M}$  предположительно характеризует первичные процессы встраивания хлорид-аниона в структуры кластера и дополнения его структуры после нейтрализации карбоксильных групп.

Т а б л и ц а  
Зависимость значения дзета-потенциала от концентрации электролита в ЦСРац.

Концентрация NaCl, M	Электрофоретическая мобильность, $\mu\text{mcm/Vs}$		Дзета-потенциал, mV	
	Среднее значение	Среднеквадратичное отклонение	Среднее значение	Среднеквадратичное отклонение
0	+4,6	0,6	+68,6	8,6
$1,6 \cdot 10^{-4}$	+4,4	0,5	+55,7	6,2
$3,2 \cdot 10^{-4}$	+6,3	0,4	+87,1	5,5
$4,8 \cdot 10^{-4}$	+4,5	0,4	+58,1	5,0
$6,4 \cdot 10^{-4}$	+3,7	0,4	+47,2	5,2

По результатам измерений дзета-потенциала и pH систем в сравнении с результатами электропроводности установлен процесс встраивания катионов  $\text{Na}^+$ , но необходимо также обозначить процессы, связанные с введением хлорид-аниона. При избытке хлорид-анионов происходит разрушение гидрогелей и выпадение осадка хлорида серебра  $\text{AgCl}$ , т.е. происходит их постепенное связывание с ионами серебра в кластерах ЦСРац в процессах усиления пространственного связывания.

В ходе эксперимента были зарегистрированы полосы поглощения ЦСРац и систем ЦСРац- $\text{NaCl}$  в УФ-видимом диапазоне излучения (рис. 4). Изначально (рис. 4, спектр 1) основными характеристическими полосами являются поглощения длин волн 315 нм и 395 нм. Согласно работе [5], полоса 395 нм относится к плазмонному резонансу серебра, связанного с меркаптогруппой L-цистеина внутри кластеров. Полоса поглощения 315 нм, которая также характерна ЦСР не зависимо от соли серебра, предположительно связана с ауксохромными заместителями  $-\text{SH}$  и  $-\text{NH}_2$  в составе молекул МС. После введения электролита (рис. 4, спектр 2) наблюдается характерная

полоса 270 нм, которая относится к  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходам в связях -C-O и -C=O в молекулах цистеина и уксусной кислоты [12].

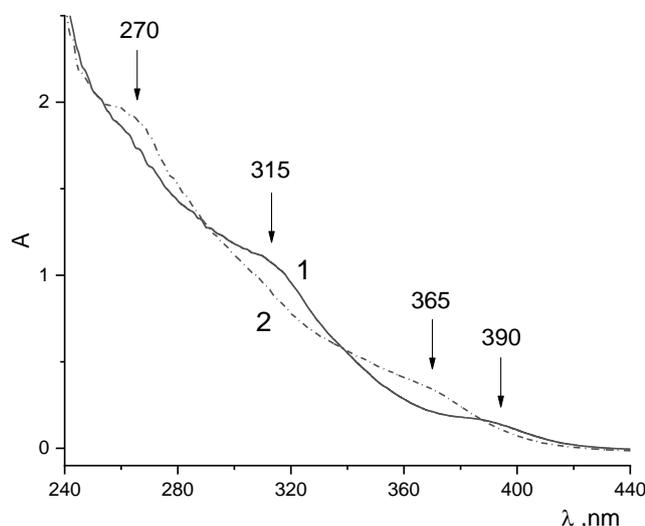


Рис. 4. Изменение электронного спектра ЦСРац при введении в раствор NaCl : 1 – исходный ЦСРац, 2 – ЦСРац-NaCl при концентрации электролита  $8.8 \cdot 10^{-4}$  М.  $t = 1$  час

Изменения в электронных спектрах поглощения в процессе введения NaCl в систему ЦСРац показывают, что в процессе увеличения концентрации электролита в системе происходит снижение интенсивности полосы поглощения 315 нм и появление полосы поглощения 270 нм. Моменту начала образования гидрогеля в растворе ЦСРац-NaCl соответствует спектр 2. Образцу, соответствующему спектру 2, соответствует концентрация  $8.8 \cdot 10^{-4}$  М введенного инициатора, т.е. это спектр, в котором наблюдаются изменения в строении кластеров и их пространственной структуризации. Действительно, происходит пропорциональное уменьшение интенсивности полос 315 и 395 нм с появлением и ростом интенсивности полосы поглощения 270 нм. В работе [13] была зарегистрирована полоса 365 нм для гидрогеля ЦСРац-NaCl с концентрацией электролита  $25 \cdot 10^{-4}$  М и при времени стояния образца ~6 час. В данной работе при более низких концентрациях электролита и меньшем времени стояния она также была зарегистрирована, однако с меньшей интенсивностью. Полоса поглощения 365 нм может быть обусловлена как связыванием серебра, не участвующего в связях с тиольной группой аминокислоты в кластерах ЦСРац, с хлорид-анионом, так и с возможным образованием комплексов МС с хлорид-анионом.

Действительно, в работе [14] был зарегистрирован подобный электронный спектр при удалении катионов тяжелого металла из низкомолекулярных органических соединений (пептидов, аминокислот и т.д.). В работе [15] авторы интерпретируют схожее поглощение в УФ-спектре аминокислот как комплексобразование с металлами.

Обобщая полученные экспериментальные данные можно заключить, что введение электролита NaCl в ЦСРац вызывает следующие структурные изменения:

1. Происходит адсорбция катионов  $\text{Na}^+$  как карбоксильными группами аминокислоты, так и ацетат-анионами соли серебра, в зависимости от строения кластера и расположения адсорбционных центров на поверхности кластера (Рис. 5).
2. В ходе адсорбции катионов  $\text{Na}^+$  параллельно происходит возрастание концентрации хлорид-анионов в диффузном слое и слое противоионов кластера ЦСРац; блокировка карбоксильных групп и связывание ацетат-анионов соли серебра с катионами  $\text{Na}^+$  приводит к вынужденному достраиванию структуры кластера за счет хлорид-анионов из внешних слоев (Рис. 5).
3. При концентрации электролита NaCl, превышающей  $4 \cdot 10^{-4}$  М, под действием возросшего содержания хлорид-аниона в кластерах происходит специфичная и сложная перестройка структуры кластеров; происходит связывание сначала избыточных катионов серебра  $\text{Ag}^+$ , а затем и серебра в цепочках  $(-\text{Ag}-\text{S}(\text{Cys})-\text{Ag}-\text{S}(\text{Cys})-)_n$ , образуя трехмерную пространственную сетку в объеме ЦСРац.

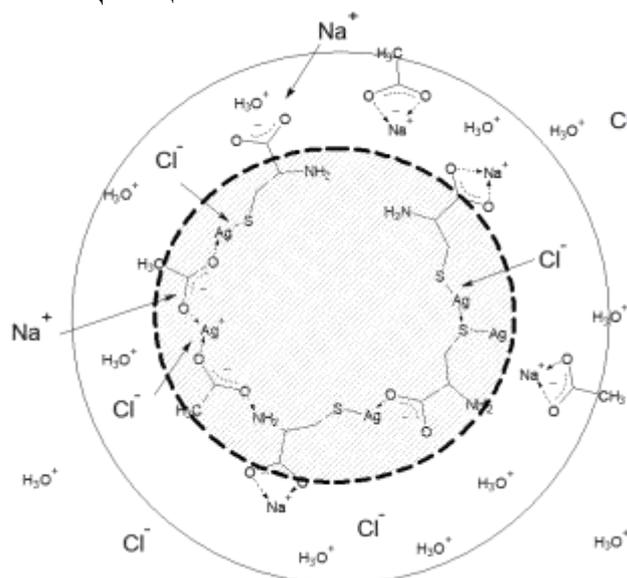


Рис. 5. Схематическое представление механизма структурообразования – кластер ЦСРац в процессе адсорбции катионов  $\text{Na}^+$  и анионов  $\text{Cl}^-$ . Количество молекул L-цистеина – 4,  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  – 5

### Список литературы

1. Kokkarachedu Varaprasad, Emmanuel Rotimi Sadiku, Koduri Ramam, Jaragula Jayaramudu and G. Siva Mohan Reddy. // Nanostructured Polymer Blends. Elsevier. 2014. Ch. 8. P. 80–98.
2. Neralagatta M. Sangeetha, Uday Maitra. Supramolecular gels: Functions and uses // Chem. Soc. Rev. 2005. V. 34. P. 821–836.
3. Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э. и др. Основы биохимии. – М.: Мир, 1981
4. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: Твер. гос. университет, 2011.
5. Khizhnyak S.D., Komarov P.V., Ovchinnikov M.M., Zherenkova L.V., Pakhomov P.M. // Soft Matter. 2017. V. 13. P. 5168.
6. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52, №6. С. 1203 – 1207.
7. Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Журн. структурной химии. 2014. Т. 55. №1. С.173–177.
8. R. Shankar, P. Kolandaivel, L. Senthilkumar // J. Phys. Org. Chem. 2010. V. 24. P. 553–567.
9. Yanyan Cui, Yaling Wang , Lina Zhao // Wiley. Small. 2011. V.38. P. 5118–5125.
10. Rosalba Randazzo, Alessandro Di Mauro, Alessandro D’Urso, Gabriele C. Messina, Giuseppe Compagnini, Valentina Villari, Norberto Micali, Roberto Purrello, and Maria Elena Fragalà // J. Phys. Chem. B. 2015. 119 (14). pp 4898–4904
11. Комаров П.В., Михайлов И.В., Алексеев В.Г., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Журнал структурной химии. 2012. Т. 53. № 5. С. 1006–1023.
12. Richard Koplik // Ultraviolet and Visible Spectrometry
13. Адамян А.Н., Аверкин Д.В., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2016. Вып. 2, С. 89–98.
14. Jana Marešová, Pípiška Martin., Jozef Augustin // Nova Biotechnologica et Chimica. 2012. P 153–166.
15. Malandrinos, G., Dodi, K., Louloudi, M., // Inorg. Chem., 79, 2000, p.21

### SELF-ORGANIZATION PROCESSES IN LOW-CONCENTRATED SUPRAMOLECULAR SYSTEMS BASED ON SILVER ACETATE AND L-CYSTEINE AFTER SODIUM CHLORIDE ADDING

**D.V. Averkin, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov**

Tver State University,  
*Physical Chemistry Department*

A comprehensive study of the mechanisms of structure formation of low-concentrated aqueous solutions containing the amino acid L-cysteine, silver acetate and sodium chloride was carried out. It was established that the

processes of structure formation correspond to the stage of enlargement of cysteine-silver solution clusters and their reorganization into a spatial network due to specific interactions of electrolyte ions on the cluster surface. Mechanisms of self-organization of the system are proposed as a change in the structure of silver mercaptide clusters and the spatial gelation of modified clusters. All stages of self-organization with the introduction of sodium chloride are studied using pH measurement methods, conductometry, UV spectroscopy, viscometric studies, measurements of zeta potential.

**Keywords:** *silver acetate, L-cysteine, hydrogel, cluster, supramolecular structure, structure formation.*

*Об авторах:*

АВЕРКИН Дмитрий Вадимович – студент химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: [averkindmitry@gmail.com](mailto:averkindmitry@gmail.com)

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией спектроскопии ЦКП Тверского государственного университета, e-mail: [sveta\\_khizhnyak@mail.ru](mailto:sveta_khizhnyak@mail.ru)

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [pavel.pakhomov@mail.ru](mailto:pavel.pakhomov@mail.ru)

Поступила в редакцию 23 апреля 2019 года.

УДК 504.064.36

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТЕНИЯХ, ПОДВЕРЖЕННЫХ АНТРОПОГЕННОМУ ВЛИЯНИЮ

Н.А. Соловьева, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

Тверской государственный университет  
*Кафедра физической химии*

С помощью метода УФ спектроскопии с использованием реактива Фолина-Чокальтеу определено содержание фенольных соединений в образцах листьев подорожника большого и крапивы двудомной, находящихся под воздействием выбросов промышленных предприятий города Твери, а также образцах тех же видов растений, не подверженных прямому влиянию источников загрязнения. Установлено, что количество растительных фенолов зависит от места сбора. Наибольшее содержание фенольных соединений, как показателей стресса растений, выявлено в образцах, собранных у предприятий, характеризующихся наибольшим химическим разнообразием загрязняющих веществ.

**Ключевые слова:** подорожник большой, крапива двудомная, промышленные предприятия города Твери, загрязняющие вещества, фенольные соединения, УФ спектроскопия.

DOI 10.26456/vtchem2019.2.6

В Тверской области насчитывается около 408 предприятий, выбрасывающих загрязняющие вещества в атмосферный воздух. Промышленные предприятия расположены по всей территории городов Тверского региона, образуя промышленные зоны вблизи жилых кварталов. Основными источниками загрязнения атмосферного воздуха городов области являются предприятия энергетики, железнодорожного машиностроения, промышленности пластмассовых изделий, стекловолоконных соединений, стеклопластиков и строительной промышленности [1].

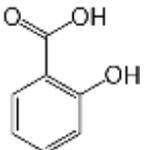
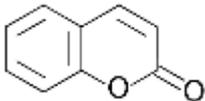
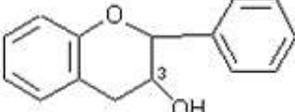
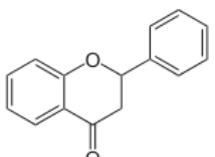
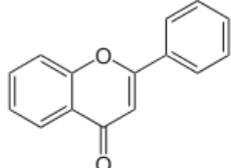
Растения в связи с прикреплённым образом жизни в наибольшей степени подвержены техногенному воздействию. При сохранении внешне неизменного вида в растительном организме происходят значительные изменения биохимического состава и физиологических процессов [2]. Вследствие этого растения могут служить биоиндикаторами состояния среды места их произрастания [3].

В условиях стресса, при воздействии различных экологических факторов, в том числе антропогенного характера, важнейшим механизмом устойчивости растений является активизация системы

антиоксидантной защиты, в которую входят фенольные соединения [4]. Увеличение содержания полифенолов в растительном организме является предшественником видимых хлорозов и некрозов, что даёт возможность оценить реакцию растения на действие неблагоприятных факторов среды ещё на ранних стадиях до появления у него видимых изменений в форме хлорозов и некрозов [5]. Согласно [6] отдельные группы фенольных соединений различаются по спектральным характеристикам (таблица 1).

Таблица 1.

УФ спектральные характеристики некоторых фенольных соединений

Группа соединений	Основной максимум, нм
<p>Оксибензойные кислоты</p> 	290 – 305
<p>Кумарины</p> 	310 – 350
<p>Катехины</p> 	270 – 280
<p>Флаваноны</p> 	275 – 290, 290 – 330
<p>Флавоны</p> 	310 – 350

Среди спектроскопических методов количественного определения фенольных соединений в растительных образцах, широко используется методика на основе реакции полифенолов в щелочной среде (рН=11,4) с гетерополикомплексом структуры Доусона – реактивом Фолина-Чокальтеу [7]. Недостатком данного метода является неизбирательное действие реагента по отношению к большому числу

восстановителей, таких как, например, аскорбиновая кислота и другие органические кислоты, сахара. Однако этот недостаток не является мешающим в данной работе поскольку, как было указано выше, экологическое неблагополучие среды будет отражаться в большей мере на концентрации фенольных соединений. Таким образом, основная цель работы состояла в том, чтобы установить и исследовать изменение содержания веществ фенольной природы в зависимости от условий произрастания растительных образцов.

В качестве анализируемых объектов в настоящей работе были выбраны образцы подорожника большого и крапивы двудомной, собранные в период 2015–2017 гг. на территориях, находящихся под воздействием выбросов промышленных предприятий, транспорта, а также образцы, не подверженные прямому влиянию источников загрязнения (табл. 2 и 3). Подорожник большой и крапива двудомная являются довольно распространёнными видами многолетних лекарственных растений, которые встречаются в городе даже в сильно загрязнённых районах. Помимо этого, выбор указанных растений обусловлен наличием в их химическом составе большого количества фенольных соединений, таких как флавоноиды, дубильные вещества, фенольные кислоты [8].

Таблица 2.

Места сбора подорожника большого

	№ образца	Место сбора [9]
Образцы, собранные в 2015 году	I a	ОАО «Тверской вагоностроительный завод», г. Тверь
	II a	ТЭЦ-1 (ООО «Тверская генерация»), г. Тверь
	III a	ТЭЦ-3 (ООО «Тверская генерация»), г. Тверь
	IV a	ООО «Тверской лакокрасочный завод», г. Тверь
	V a	ОАО «Тверской полиграфический комбинат», г. Тверь
Образцы, собранные в 2016 году	I b	ОАО «Тверской вагоностроительный завод», г. Тверь
	II b	АО «Тверского комбината строительных материалов №2», г. Тверь
	III b	ТЭЦ-3 (ООО «Тверская генерация»), г. Тверь
	IV b	ООО «Тверской лакокрасочный завод», г. Тверь
	V b	АО «Сибур-ПЭТФ», г. Тверь
	VI b	Деревня Кузнецы, Максатихинский район
Образцы, собранные в 2017 году	I c	ОАО «Тверской вагоностроительный завод», г. Тверь
	II c	Площадь Гагарина, г. Тверь
	III c	ТЭЦ-3 (ООО «Тверская генерация»), г. Тверь
	IV c	Бобачёвская роща, г. Тверь
	V c	ПГТ Селижарово, дачный участок
	VI c	Аптечный образец, АО «Красногорсклексредства» (Россия)

Кроме собранных образцов были изучены аптечные формы листьев подорожника большого (*Plantaginis majoris folia*) и листьев крапивы (*Urticae folia*) компании АО «Красногорсклексредства» (Россия).

Таблица 3.

Места сбора крапивы двудомной

	№ образца	Место сбора [9]
Образцы, собранные в 2015 году	I a	ОАО «Тверской вагоностроительный завод», г. Тверь
	II a	АО «Тверского комбината строительных материалов №2», г. Тверь
	III a	ТЭЦ-3 (ООО «Тверская генерация»), г. Тверь
	IV a	ООО «Тверской лакокрасочный завод», г. Тверь
	V a	АО «Сибур-ПЭТФ», г. Тверь
Образцы, собранные в 2016 году	I b	ОАО «Тверской вагоностроительный завод», г. Тверь
	II b	АО «Тверского комбината строительных материалов №2», г. Тверь
	III b	ТЭЦ-3 (ООО «Тверская генерация»), г. Тверь
	IV b	ООО «Тверской лакокрасочный завод», г. Тверь
	V b	АО «Сибур-ПЭТФ», г. Тверь
	VI b	Деревня Кузнецы, Максатихинский район
Образцы, собранные в 2017 году	I c	ОАО «Тверской вагоностроительный завод», г. Тверь
	II c	Площадь Гагарина, г. Тверь
	III c	ТЭЦ-3 (ООО «Тверская генерация»), г. Тверь
	IV c	Бобачёвская роща, г. Тверь
	V c	Аптечный образец, АО «Красногорсклексредства» (Россия)

Сбор, сушка и хранение анализируемых растительных образцов производили в соответствии с правилами сбора и заготовки лекарственных растений [10]. Суммарное содержание растворимых полифенолов определяли по методу Фолина и Чокальтеу в модификации Синглтона и Росси [11]. Метод основан на реакции фенолов с реактивом Фолина-Чокальтеу. Реактив состоит из солей фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденовой кислот, которые в щелочной среде при взаимодействии с фенолами и полифенолами восстанавливаются с образованием окрашенных в синий цвет комплексов.

Для определения суммы полифенолов были приготовлены экстракты подорожника и крапивы на воде и 80%-м этиловом спирте. Соотношение навески сухого растительного сырья и общего объёма экстракта составляло соответственно 1:100.

Предварительно были записаны электронные спектры водных и спиртовых экстрактов исследуемых образцов в разбавлении 1:2000.

Спектры регистрировали в диапазоне 200–800 нм в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

В проводимой по методу Фолина-Чокальтеу реакции применяли реактив Фолина-Чокальтеу фирмы «Синтакон». Абсорбция экстрактов на водной основе при 750 нм и абсорбция экстрактов на 80%-м этиловом спирте при 765 нм пропорциональны содержанию фенольных соединений. В качестве полифенольного стандарта использовали галловую кислоту. По данным, полученным с помощью спектрометра «Evolution Array» фирмы «Thermo Scientific» осуществляли дальнейший расчёт.

Содержание внутриклеточных фенольных соединений в экстрактах рассчитывали по формуле:

$$F = (C_F \times V_{\text{экстракта}}) / (m \times 1000),$$

где  $F$  – общее содержание внутриклеточных фенольных соединений, мг-экв галловой кислоты/г сухого веса;

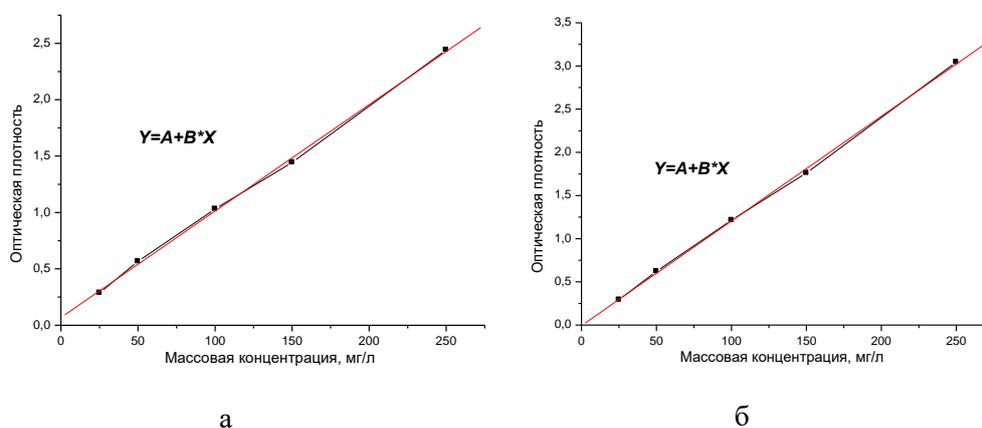
$C_F$  – концентрация фенольных соединений, рассчитанная по калибровочной кривой, исходя из оптической плотности реакционных смесей, мг-экв галловой кислоты/л;

$V_{\text{экстракта}}$  – общий объём экстракта, мл;

$m$  – масса навески, г;

1000 – коэффициент перевода л в мл (объёма экстракта).

Расчёт величины  $C_F$  производился, основываясь на линейной зависимости между данными, полученной в программе Origin при построении калибровочной кривой (рис. 1). При этом коэффициенты корреляции составили для водного и 80% спиртового растворов галловой кислоты соответственно:  $R=0,99945$  и  $R=0,99961$ .



Р и с . 1 . Калибровочные кривые по галловой кислоте: а) водный раствор;  
б) раствор 80% этилового спирта

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунках 2 и 3 приведены электронные спектры поглощения подорожника и крапивы 2017 года сбора. Максимумы поглощения образцов других годов сбора находятся приблизительно в тех же диапазонах длин волн.

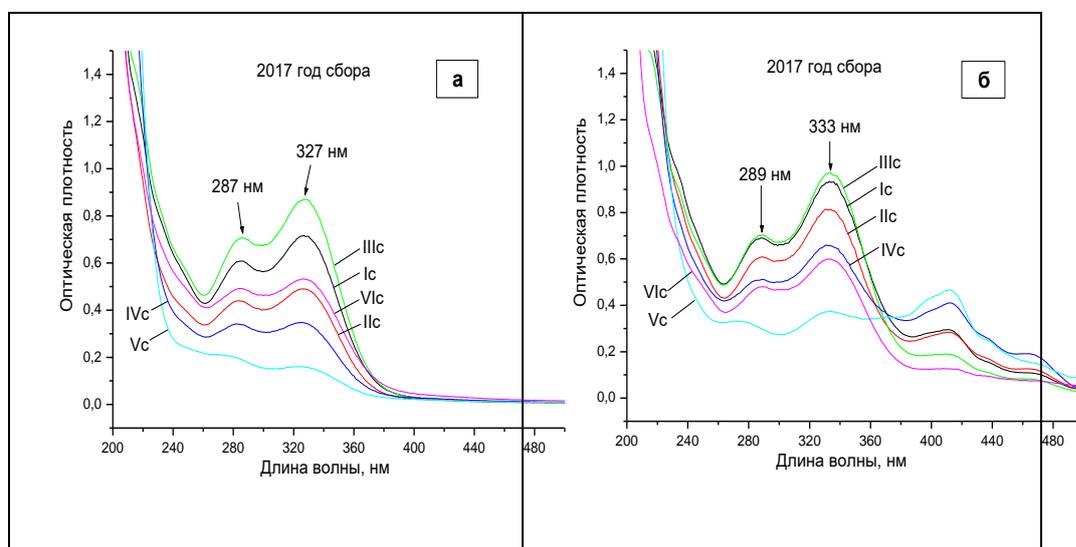


Рис. 2. Электронные спектры поглощения водных (а) и спиртовых экстрактов (б) образцов подорожника большого (см. табл. 2)

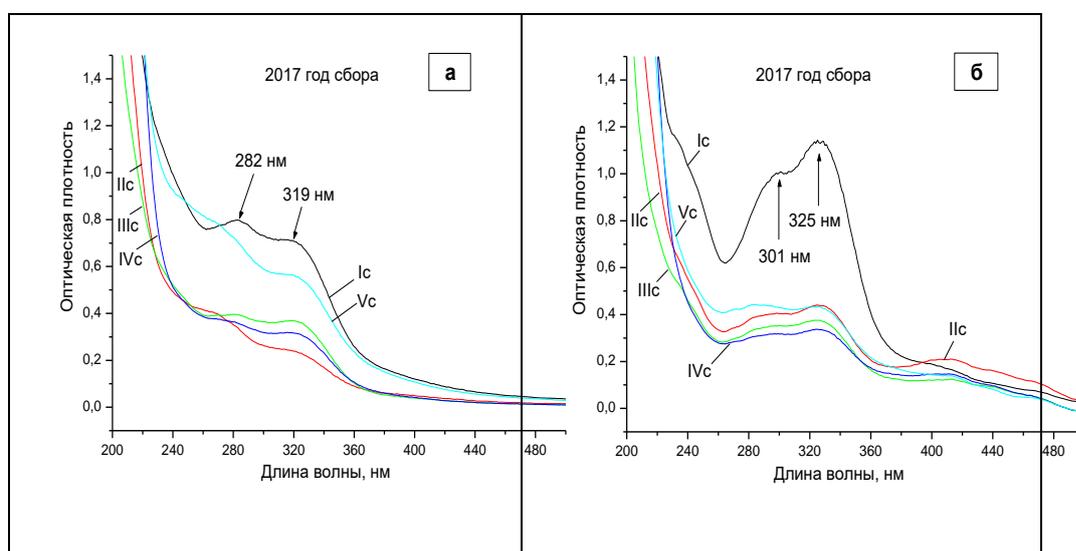


Рис. 3. Электронные спектры поглощения водных (а) и спиртовых экстрактов (г) образцов крапивы двудомной (см. табл. 3)

В случае водных экстрактов подорожника эти значения колеблются в пределах 284–287 нм и 327–328 нм, для спиртовых – 289–290 нм и 333–335 нм; для водных экстрактов крапивы – 279–282 нм и 319–322, для спиртовых – 299–301 нм 325–329 нм. Появление полос поглощения в указанных диапазонах подтверждает присутствие в химическом составе изучаемых растений веществ фенольной природы (табл.1): флаванонов (два максимума в областях длин волн: 279–290 и 319–335), оксибензойных кислот (289–301), кумаринов и флавонов (319–335).

Рассчитанная сумма фенольных соединений для образцов подорожника и крапивы представлена в табл. 4 и 5.

Таблица 4.

Содержание фенольных соединений в образцах подорожника большого

	Номера образцов (см. табл.2)	Оптическая плотность водных экстрактов при длине волны 750 нм	Рассчитанное содержание фенольных соединений водных экстрактов, мг-экв галловой кислоты/г сухого веса	Оптическая плотность экстрактов на 80%-м этаноле при длине волны 765 нм	Рассчитанное содержание фенольных соединений спиртовых экстрактов, мг-экв галловой кислоты/г сухого веса
Образцы, собранные в 2015 году	I а	2,77	28,61	3,84	31,74
	II а	2,10	21,55	2,53	20,90
	III а	2,87	29,64	3,33	27,51
	IV а	3,38	35,08	3,60	29,75
	V а	2,91	30,12	3,11	25,69
Образцы, собранные в 2016 году	I б	2,29	23,49	2,80	23,18
	II б	2,74	28,30	3,20	26,48
	III б	3,82	39,72	3,29	27,17
	IV б	2,51	25,87	3,60	29,77
	V б	2,19	22,44	2,78	23,00
	VI б	3,01	31,20	3,37	27,86
Образцы, собранные в 2017 году	I с	2,55	26,29	2,70	22,35
	II с	1,87	19,07	2,41	19,97
	III с	3,17	32,89	2,77	22,91
	IV с	1,40	14,11	1,85	15,29
	V с	0,75	7,18	1,15	9,52
	VI с	1,93	19,70	2,09	17,28

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что реакция каждого из анализируемых растений на отдельный источник загрязнения индивидуальна. Так, показатель концентрации полифенолов крапивы, собранной у Вагоностроительного завода (образцы I а, I б, I с) в период с 2015 по 2017 годы, увеличивается как для экстрактов, приготовленных на воде, так и на 80%-м этаноле. В то

время как для подорожника максимальное значение для двух экстрактов образцов I а–с отмечено 2015 годом сбора.

Т а б л и ц а 5.  
Содержание фенольных соединений в образцах крапивы двудомной

	Номера образцов (см. табл. 3)	Оптическая плотность водных экстрактов при длине волны 750 нм	Рассчитанное содержание фенольных соединений водных экстрактов, мг-экв галловой кислоты/г сухого веса	Оптическая плотность экстрактов на 80%-м этаноле при длине волны 765 нм	Рассчитанное содержание фенольных соединений спиртовых экстрактов, мг-экв галловой кислоты/г сухого веса
Образцы, собранные в 2015 году	I а	0,56	5,22	1,30	10,79
	II а	1,20	11,98	1,62	13,44
	III а	2,18	22,37	2,74	22,62
	IV а	2,73	28,15	3,40	28,13
	V а	2,07	21,20	2,28	18,85
Образцы, собранные в 2016 году	I б	1,17	11,64	1,55	12,81
	II б	1,27	12,75	2,14	17,73
	III б	1,41	14,20	1,95	16,15
	IV б	1,92	19,56	2,42	20,05
	V б	1,19	11,83	1,92	15,88
Образцы, собранные в 2017 году	VI б	3,26	33,77	3,68	30,41
	I с	2,29	23,50	2,98	24,63
	II с	0,77	7,46	1,30	10,78
	III с	1,26	12,59	1,21	10,02
	IV с	1,07	10,61	1,11	9,21
	V с	1,94	19,76	1,60	13,21

Уменьшение содержания фенольных соединений в экстрактах крапивы двудомной прослеживается для образцов III а–с и IV а–б. В случае подорожника изменение концентрации в рассматриваемом периоде более хаотично. Поэтому важным этапом в системе экологического мониторинга является грамотный выбор объекта-биоиндикатора.

Сумма полифенолов оказывается различной при переходе от одного растворителя к другому, хотя в работе были использованы близкие по полярности вещества. Данный факт объясняется отличающейся химической структурой экстрагируемых фенольных соединений в зависимости от используемого растворителя. Основываясь на усреднённых значениях содержания фенольных соединений между водными и спиртовыми экстрактами по каждому из промышленных источников загрязнения, можно заключить, что наибольший стресс оба растения получают от выбросов лакокрасочного завода и ТЭЦ-3. Кроме того, на подорожник также оказывает сильное

неблагоприятное влияние загрязнения с Вагоностроительного завода. Эти предприятия в сравнении с другими характеризуются наибольшим химическим разнообразием загрязняющих веществ (табл. 6).

Т а б л и ц а 6.  
Выбросы некоторых промышленных предприятий города Твери

Отрасль промышленности	Промышленные предприятия	Основные загрязнители
Машиностроение	ОАО «Тверской вагоностроительный завод»	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO, CO, CO <sub>2</sub> , CaO, MgO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , соединения свинца, хрома, меди, цинка, а также цианиды [12], компоненты окрасочных материалов: ацетон, бензол, толуол, ксилол, метилэтилкетон и др. [13]
Энергетика	ТЭЦ-1	H <sub>2</sub> S, NO <sub>2</sub> , CO [14]
	ТЭЦ-3	H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , CO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> , твёрдые отходы (золы, шлаки (пентаоксид ванадия (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), а также Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO, K <sub>2</sub> O, CaO, TiO <sub>2</sub> и другие оксиды)) [14, 15]
Производство строительных материалов	АО «Тверского комбината строительных материалов №2»	Пыль (CaO, SiO <sub>2</sub> ) [16]
Химическая промышленность	АО «Сибур-ПЭТФ»	Обрезки, крошки отходов ПЭТФ, этиленгликоль [17]
	ООО «Тверской лакокрасочный завод»	Ацетон, бутанол, бутилацетат, этилацетат, ксилол, толуол, этанол и др. органические растворители; соединения свинца, цинка, хрома (в зависимости от цвета пигмента) [18]
Полиграфия	ОАО «Тверской полиграфический комбинат»	Бензин, толуол, компоненты красок [19]: ацетон, бутанол, бутилацетат, этилацетат, ксилол, этанол и др. органические растворители; соединения свинца, цинка, хрома (в зависимости от цвета пигмента) [18]

Образцы подорожника и крапивы, собранные в Бобачёвской роще, демонстрируют хорошие результаты относительно стресса растений. Показатели суммы фенольных веществ довольно низкие в сравнении с другими образцами. Самые низкие показатели при рассмотрении всех образцов за весь период принадлежат образцам подорожника большого, произраставшим на дачном участке ПГТ Селижарово в 2017 году (крапива в этом месте не собиралась). Достаточно высокое количество фенольных соединений обнаружилось как в крапиве, так и в подорожнике из деревни Кузнецы Максатихинского района (2016 год). Территория, где произрастали объекты исследования, не подвержена прямому воздействию

источников загрязнения. Однако, в соответствии с государственным докладом о состоянии и об охране окружающей среды в Тверской области в 2017 году (табл. 7) Максатихинский район находится под риском загрязнения в большей степени, чем Селижаровский район.

Таблица 7.

Масса выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух по городам и районам Тверской области\* за 2015–2017 гг. (тонн) [1]

Города/районы	Количество предприятий, имеющих выбросы загрязняющих веществ	Выброшено в атмосферу, тонн		
		2015	2016	2017
г. Тверь	74	5427	7659	7561
Максатихинский район	8	834	830	814
Селижаровский район	9	280	245	249

\*приведена выдержка из оригинальной таблицы

Содержание фенольных соединений аптечных образцов подорожника близко по значению образцов с площади Гагарина (2017 год сбора). Вероятно, сбор лекарственного сырья осуществлялся на месте, подверженному неблагоприятному влиянию.

По результатам проведённой работы можно сделать следующие выводы:

- высшие растения обладают высокой чувствительностью к антропогенному влиянию, что выражается в изменении их биохимического состава, в том числе содержания фенольных соединений;
- реакция каждого растений на отдельный источник загрязнения зависит от видовой принадлежности, и, зная восприимчивость конкретного вида растения к определённому источнику загрязнения, можно оценивать экологическое состояние выбранной местности;
- в системе мониторинга загрязнения окружающей среды с успехом могут быть использованы удобные и распространённые в химическом анализе спектрометры для УФ и видимой области спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

### Список литературы

1. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды в Тверской области в 2017 году. Тверь: Министерство природных ресурсов и экологии Тверской области, 2018. 156 с.
2. Чиркова Т. В. Физиологические основы устойчивости растений. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2002. 244 с.
3. Степановских А.С. Экология. Учебник для вузов. М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2001. 703 с.
4. Alonso R., Elvira S., Castillo F.J., Gimeno B. S. // Plant, Cell and Environment, 2001. V. 24. P. 905–916
5. Федорова А. И., Никольская А. Н. Практикум по экологии и охране окружающей среды. М.: ВЛАДОС, 2001. 288 с.
6. Harborne J. B. Biochemistry of Phenolic Compounds. New York: Academic Press, 1964 618 p.
7. Blainski A., Lopes G.C., Palazzo de Mello J.C.P. // Molecules. 2013. V.18. P. 6852–6865
8. Универсальная энциклопедия лекарственных растений / сост. И. Путырский, В. Прохоров. Мн.: Книжный Дом; М.: Махаон, 2000. 656 с.
9. Справочник промышленных предприятий Тверской области. Министерство промышленности и торговли Тверской области – Тверь, 2018. 369 с.
10. Мазнев Н.И. Энциклопедия лекарственных растений. 3-е изд., испр. и доп. М.: Мартин, 2004. 496 с.
11. Singleton V.L., Rossi J.A. // American Journal of Enology and Viticulture, 1965, vol. 16(3), pp. 144–158.
12. Бондалетова Л.И. Промышленная экология: Учеб. пособие / Том. политехн. ун-т. – Томск, 2002. 168 с.
13. Методика проведения инвентаризации выбросов загрязняющих веществ в атмосферу на предприятиях железнодорожного транспорта (расчетным методом). Утверждена Министерством транспорта Российской Федерации 15 сентября 1992 г. – Екатеринбург: ИД «Урал Юр Издат», 2008. 148 с.
14. Расчет выбросов загрязняющих веществ при сжигании топлива в котлоагрегатах котельных: Методическое пособие по выполнению практических занятий по курсу «Промышленная экология» для студентов специальности 320700 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» / Сост. Л.И. Бондалетова, В.Т. Новиков, Н.А. Алексеев. Томск: Изд. ТПУ, 2000. 39 с.
15. Учебное пособие для хим., хим-технол. и биол. спец. вузов / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И. Н. Лозановская. – 2-е изд, перераб. и доп. М.: Высшая школа, 2002. 334 с.
16. Домокеев А.Г. Строительные материалы: Учебник для строительных вузов, 2-е изд. перераб. и доп. М: Высшая школа, 1989 г., 495 с.

17. Керницкий В.И, Микитаев А.К. Краткие основы производства и переработки полиэтилентерефталата (ПЭТ). М.: Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. 208 с.
18. Лакокрасочные материалы и покрытия на их основе: Методическое пособие по выполнению практических заданий для студентов специальности 320700, 250100 / Сост. Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов, В.Т. Новиков, Н.А. Алексеев. Томск: Изд. ТПУ, 2002. 41 с.
19. Правила по охране труда для полиграфических предприятий. Утверждены Приказом Министерства Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций от 4 декабря 2002 года. № 237.

## THE CONTENT DETERMINATION OF PLANT PHENOLIC COMPOUNDS SUBJECTED TO ANTHROPOGENIC IMPACT

N. A. Solovieva, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov

Tver State University

Use the UV spectroscopy and the Folin-Ciocalteu method the content of phenolic compounds have been identified in the common plantain and stinging nettle samples, which were under the influence of emissions of Tver industrial enterprises, as well as samples of the same plants species that were not directly affected by sources of pollution. It is established that the plant phenols quantity depends on the place of collection. The highest content of phenolic compounds as indicators of plant stress was found in samples collected from enterprises with the largest chemical pollutants variety.

**Keywords:** *common plantain, stinging nettle, Tver industrial enterprises, pollutants, phenolic compounds, UV spectroscopy.*

*Об авторах:*

СОЛОВЬЕВА Наталья Алексеевна – аспирант кафедры физической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: [nattinata@mail.ru](mailto:nattinata@mail.ru)

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, вед. инженер лаборатории спектроскопии ЦКП ТвГУ, e-mail: [sveta\\_khizhnyak@mail.ru](mailto:sveta_khizhnyak@mail.ru)

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии ТвГУ, e-mail: [pavel.pakhomov@mail.ru](mailto:pavel.pakhomov@mail.ru)

Поступила в редакцию 3 июня 2019 года.

УДК 541.6

## ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИЛОВ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

М.Г. Виноградова

Тверской государственный университет  
Кафедра физической химии

Показаны расчётные формулы. Приведены численные расчеты энтальпии образования нитрилов. Сделаны предсказания. Результаты расчетов согласуются с экспериментом. Выявлены определенные закономерности.

**Ключевые слова:** энтальпия образования, взаимодействия атомов, численные расчёты.

DOI 10.26456/vtchem2019.2.7

Экспериментальных сведений по энтальпии образования нитрилов немного. Поэтому развитие расчетных методов их определения в настоящее время актуально.

*Цель работы* – оценка закономерностей в энтальпии образования нитрилов, проведение расчетов.

*Объект исследования:* нитрилы с общей формулой  $R-C\equiv N$ . Они широко используются в качестве растворителей, в органическом синтезе.

В работе используются феноменологические методы, базирующиеся на модели: молекула – система взаимодействующих атомов - атом-атомное представление.

Данные методы реализуются в виде аддитивных схем расчета и прогнозирования [1;2].

Рассмотрим аддитивные схемы расчета для нитрилов.

Простые схемы не учитывают взаимное влияние между несвязанными атомами.

$$P_{C_nH_{2n+1}CN} = h_{CC} p_{C-C} + h_{CN} p_{C-N} + h_{CH} p_{C-H} \quad (1)$$

Такие схемы не отображают эффекта структурной изомерии.

В первом приближении рассмотрим взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через один скелетный атом по цепи молекулы.

$$P_{C_nH_{2n+1}CN} = h_{CC} p_{C-C} + h_{CN} p_{C-N} + h_{CH} p_{C-H} + x_{CC_1} \Gamma_{CC} + x_{CN_1} \Gamma_{CN} + x_{CCC_1} \Delta_{CCC} \quad (2)$$

Во втором приближении добавляется взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через два скелетных атома по цепи молекулы.

$$P_{C_nH_{2n+1}CN} = h_{CC} p_{C-C} + h_{CN} p_{C-N} + h_{CH} p_{C-H} + x_{CC_1} \Gamma_{CC} + x_{CN_1} \Gamma_{CN} + x_{CCC_1} \Delta_{CCC} + x_{CC_2} \tau_{CC} + x_{CN_2} \tau_{CN} \quad (3)$$

В третьем приближении учитывается также и взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через три скелетных атома по цепи молекулы.

$$P_{C_nH_{2n+1}CN} = h_{CC} p_{C-C} + h_{CN} p_{C-N} + h_{CH} p_{C-H} + x_{CC_1} \Gamma_{CC} + x_{CN_1} \Gamma_{CN} + x_{CCC_1} \Delta_{CCC} + x_{CC_2} \tau_{CC} + x_{CN_2} \tau_{CN} + x_{CC_3} \omega_{CC} + x_{CN_3} \omega_{CN} \quad (4)$$

и т.д.

При определённых допущениях схема (4) переходит в схему (3), схема (3) - в схему (2), а последняя – в схему (1).

Формулы (1)-(4) удобны для массового расчёта и прогнозирования различных свойств нитрилов.

Анализ числовых данных по энтальпии образования нитрилов позволяет выявить определенные закономерности.

1) Энтальпия образования зависит от длины цепи молекулы. Данная зависимость носит линейный характер для гомологов аналогичного строения, что говорит о постоянном энергетическом вкладе  $CH_2$ -группы.

2) При увеличении длины цепи молекулы  $\Delta_f H^0_{298(ж)}$  уменьшается (табл. 1).

3) Разности энергий между структурными изомерами нитрилов достигают 8 кДж/моль, причем наибольшие значения  $\Delta_f H^0_{298(ж)}$  имеют неразветвленные нитрилы (табл. 1).

Таблица 1.

Энтальпии образования нитрилов в жидкой фазе  
(в кДж/моль)

№	Молекула	$\Delta_f H^0_{298} (ж)$
		Опыт [3]
1.	$CH_3CN$	31,4
2.	$CH_3CH_2CN$	15,5
3.	$CH_3CH_2CH_2CN$	-5,8
4.	$CH_3CH(CH_3)CN$	-13,8
5.	$CH_3CH_2CH_2CH_2CN$	-33,1
6.	$CH_3C(CH_3)_2CN$	-39,8
7.	$CH_3(CH_2)_5CN$	-82,8
8.	$CH_3(CH_2)_6CN$	-107,3
9.	$CH_3(CH_2)_8CN$	-158,4

В табл. 2. показаны, значения энтальпийных параметров найденные МНК и результаты расчета энтальпий образования ряда нитрилов по схемам (1) - (4) в жидкой фазе.

Приведены показатели расчета - средняя абсолютная ошибка ( $|\bar{\varepsilon}|$ ) и максимальное отклонение ( $\varepsilon_{\max}$ ).

В результате нехватки экспериментальных данных получилась система с линейнозависимыми столбцами.

Поэтому в схемах (1) — (4), параметры  $p_{C-C}$ ,  $p_{C-N}$ ,  $\Gamma_{CN}$ ,  $\omega_{CC}$  пропадают.

Таблица 2.

Параметры схем и результаты расчета энтальпий образования нитрилов в жидкой фазе (в кДж/моль) в разных приближениях

Параметр	Значения параметров оценки $\Delta_f H^\circ$ (ж, 298 К) при их различном числе				
	по 1	по 2	по 3	по 5	по 6
$p_{C-N}$	-43,789	38,612	38,544	31,400	31,400
$\Gamma_{CC}$	---	-21,812	-24,308	-38,509	-30,100
$\Delta_{CCC}$	---	---	17,093	21,745	16,700
$\tau_{CC}$	---	---	---	13,510	4,820
$\tau_{CN}$	---	---	---	24,291	14,200
$\omega_{CN}$	---	---	---	---	3,083
$ \bar{\varepsilon} $	48,3	14,5	2,4	0,6	0,3
$\varepsilon_{\max}$	114,6	-52,5	7,1	-2,0	1,1

Из таблицы хорошо заметно, что по мере учета валентных и невалентных взаимодействий согласие расчёта с экспериментом улучшается.

Как видно из таблицы, рассчитанные величины хорошо согласуются с экспериментальными. Это позволяет предсказать недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

В табл. 3 представлены параметры схем расчёта, а в табл. 4 - результаты расчёта энтальпии образования нитрилов в жидкой фазе от  $C_2$ - $C_8$  по формуле (4).

Таблица 3.

Параметры схем расчета свойств некоторых нитрилов

Молекула	Параметр					
	$\rho_{CN}$	$\Gamma_{CC}$	$\Delta_{ccc}$	$\tau_{CC}$	$\tau_{CN}$	$\omega_{CN}$
CH <sub>3</sub> CN	1	0	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	1	1	0	0	1	0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	1	2	0	1	1	1
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CN	1	3	1	0	2	0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	1	3	0	2	1	1
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN	1	6	4	0	3	0
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CN	1	5	0	4	1	1
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CN	1	6	0	5	1	1
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CN	1	8	0	7	1	1

Таблица 4.

Результаты расчета по уравнению (4) энтальпий образования нитрилов в жидкой фазе (кДж/моль).

№	Молекула	$\Delta H_f^\circ$ (ж, 298 К)	
		Опыт [3]	Расчёт
1	2	3	4
1.	CH <sub>3</sub> CN	31,4	31,4
2.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	15,5	15,5
3.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-5,8	-6,7
4.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CN	-13,8	-13,8
5.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-33,1	-32,0
6.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CN	---	-42,3
7.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CN	---	-31,2
8.	CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN	-39,8	-39,8
9.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	---	-57,3
10.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	---	-70,7
11.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CN	---	-62,7
12.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CN	---	-70,7
13.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>2</sub> )CN	---	-61,9
14.	CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	---	-74,6
15.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN	---	-52,4
16.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-82,8	-82,5
17.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	---	-95,9
18.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	---	-91,1
19.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CN	---	-88,0

1	2	3	4
20.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-81,7
21.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$	---	-96,6
22.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-95,1
23.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-87,2
24.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-106,0
25.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-90,2
26.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	---	-77,6
27.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-89,4
28.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	---	-92,5
29.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	-107,3	-107,8
30.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-121,2
31.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-116,4
32.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-116,4
33.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$	---	-113,3
34.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-102,2
35.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-125,0
36.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$	---	-126,7
37.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-120,4
38.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-107,7
39.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$	---	-121,9
40.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-120,4
41.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-131,3
42.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-121,7
43.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-115,5
44.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	---	-102,9
45.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-111,6
46.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-116,3
47.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$	---	-127,2
48.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CN}$	---	-130,5
49.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CN}$	---	-105,1
50.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	---	-98,8
51.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	---	-116,3
52.	$\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{CN}$	---	-77,5
53.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	0,0	-101,0

### Список литературы

1. Папулов, Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.

2. Виноградова М.Г. «Расчётные методы исследования взаимосвязи “структура-свойство” в атом-атомном представлении». Дис. докт. хим. наук Тверь: ТвГУ, 2004. 440 с.
3. Lange's Handbook of Chemistry / Editor: J.A. Dean. (15th Edition), McGraw-Hill. 1999. [Электронный ресурс]. <http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf> (дата обращения: 10.12.18).

## ENTHALPY OF FORMATION OF NITRILES. NUMERICAL CALCULATIONS AND MAIN REGULARITIES

**M.G. Vinogradova**

Tver State University  
*Department of physical chemistry*

Calculation formulas are shown. Numerical calculations of the enthalpy of nitriles formation are presented. The predictions are done. The results of the calculations are consistent with the experiment. Revealed a definite patterns .

**Keywords:** *enthalpy of formation, interaction of atoms, numerical calculations.*

об авторах:

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: [Vinogradova.MG@tversu.ru](mailto:Vinogradova.MG@tversu.ru)

Поступила в редакцию 15 мая 2019 года.

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.134

### ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ

Г. И. Мантров, М. А. Феофанова, С.С Рясенский

Тверской государственный университет  
*Кафедра неорганической и аналитической химии*

Описана конструкция и электроаналитические характеристики ионселективного электрода (ИСЭ) для количественного определения никотиновой кислоты. В качестве электродноактивных соединений в ИСЭ были использованы ионные ассоциаты никотиновой кислоты с фосфорновольфрамовой кислотой (ФВК). Проведено потенциометрическое определение никотиновой кислоты в фармацевтических препаратах.

**Ключевые слова:** электрод, потенциометрия, мембрана, электродная функция.

DOI 10.26456/vtchem2019.2.8

Никотиновая кислота 3-пиридинкарбоновая кислота - витаминное, гипополипдемическое и специфическое противопеллагрическое средство. В организме никотиновая кислота превращается в никотинамид, который связывается с коферментами кодегидрогеназы I и II (НАД и НАДФ), переносящими водород, участвует в метаболизме жиров, белков, аминокислот, пуринов, тканевом дыхании, гликогенолизе, процессах биосинтеза.

Для качественного и количественного анализа многих лекарственных веществ описано использование методов: УФ-спектроскопии [1; 2], микробиологического [4]. Эти методы требуют значительного времени для подготовки пробы к анализу, а также использования дорогостоящего оборудования. В настоящее время для анализа многих лекарственных веществ предложены надёжные ионселективные электроды (ИСЭ), которые наряду со значительным упрощением аналитической процедуры позволяют получить достаточно высокую чувствительность и низкую погрешность измерений. Целью нашей работы явилось создание твердотельного ИСЭ с откликом на ион никотиновой кислоты и изучение его характеристик.

Использовали никотиновую кислоту фармакопейной чистоты. В силу амфотерности никотиновой кислоты для синтеза электродактивного вещества применяли фосфорновольфрамовую кислоту квалификации ч.д.а., поливинилхлорид (ПВХ) использовали марки С-70, диоктилфталат (ДОФ) и циклогексанон – квалификации ч.д.а.

В качестве электродактивного вещества (ЭАВ) использовали ионный ассоциат никотиновой кислоты и фосфорновольфрамовой кислоты, который был получен сливанием водных растворов, содержащих эквимольные количества никотиновой кислоты и фосфорновольфрамовой кислоты. При этом ЭАВ выпадало в виде осадка, который отделяли фильтрованием, многократно промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре. Полученный таким образом ЭАВ использовали для изготовления ионоселективной мембраны по методике описанной ранее [5]. Состав использованной ионоселективной мембраны (% по массе): 5 - ЭАВ, 40 - ПВХ, 55 - ДОФ.

Для изготовления ИСЭ в цилиндрический корпус из ПВХ помещали платиновый токоотвод, который имел гибкий металлический вывод для присоединения к иономеру. (рис. 1)

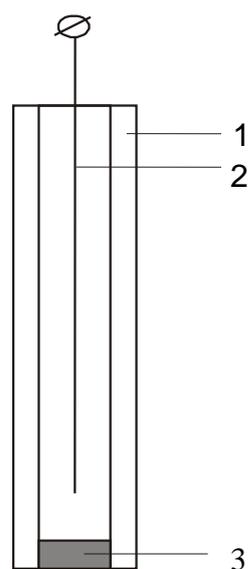
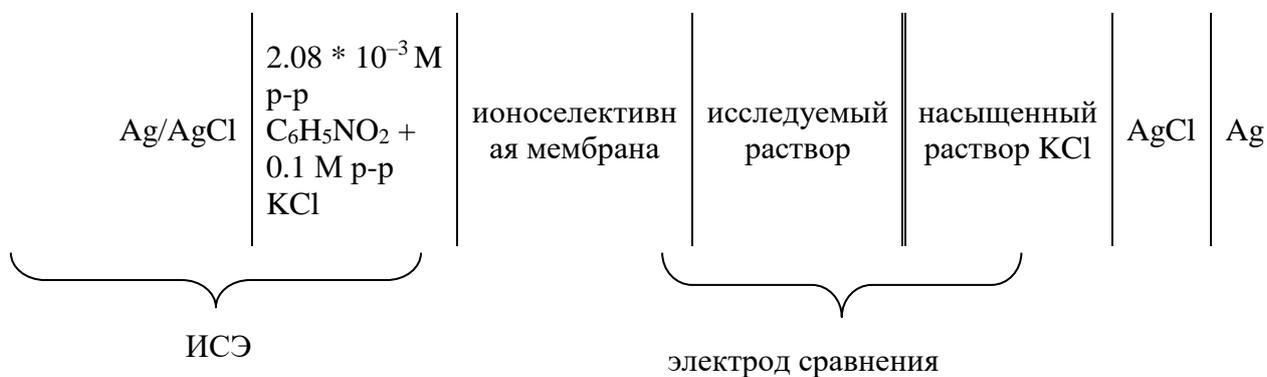


Рис. 1. Схема ИСЭ с откликом на ион доксициклина  
1– корпус из ПВХ  
2– токоотвод  
3– ионоселективная мембрана

Для определения электродных характеристик изготовленного ИСЭ использовался иономер И-130 и электрохимическая ячейка, изображённая на схеме.

### Схема электрохимической ячейки



### Результаты и их обсуждения

Электродная функция ИСЭ представлена на рис. 2.

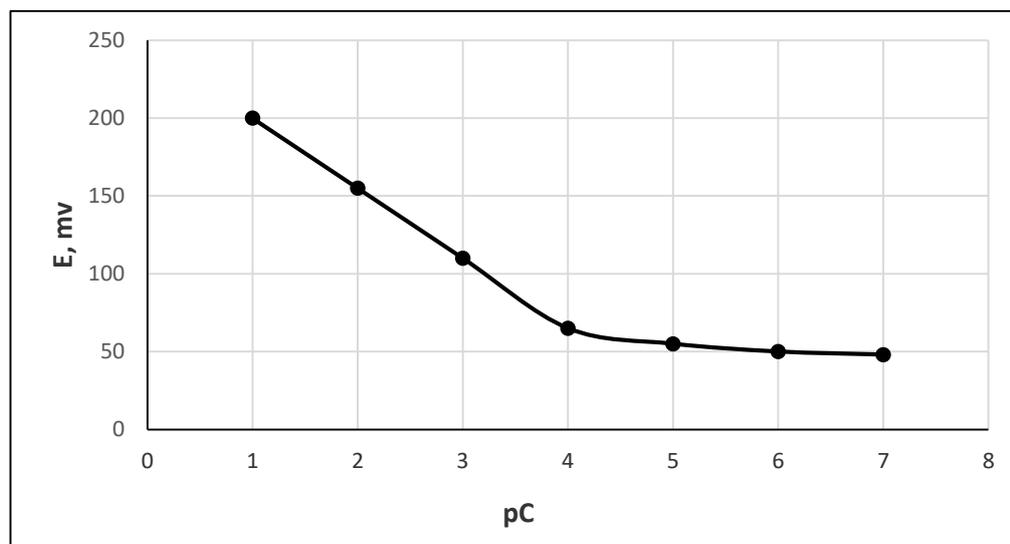


Рис. 2. Зависимость потенциала ИСЭ (E) от концентрации (pC) водного раствора никотиновой кислоты

Методом математической статистики с использованием критерия Фишера было показано, что в интервале pC 1–4 экспериментальные

точки описываются уравнением прямой. Линейный участок электродной функции наряду с близкой к нернстовской величиной её крутизны свидетельствует о возможности практического использования ИСЭ для определения никотиновой кислоты. Основные метрологические характеристики ИСЭ представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Основные метрологические характеристики ИСЭ для определения  
никотиновой кислоты

Крутизна электродной функции, мВ/рС	Диапазон линейности рС	Нижний предел Обнаружения, М	Рабочий диапазон рН	Время отклика, с
46	1-4	$8,1 \cdot 10^{-4}$	4-7	20-30

На рис. 3 представлена зависимость потенциала ИСЭ от рН среды при постоянной концентрации никотиновой кислоты.

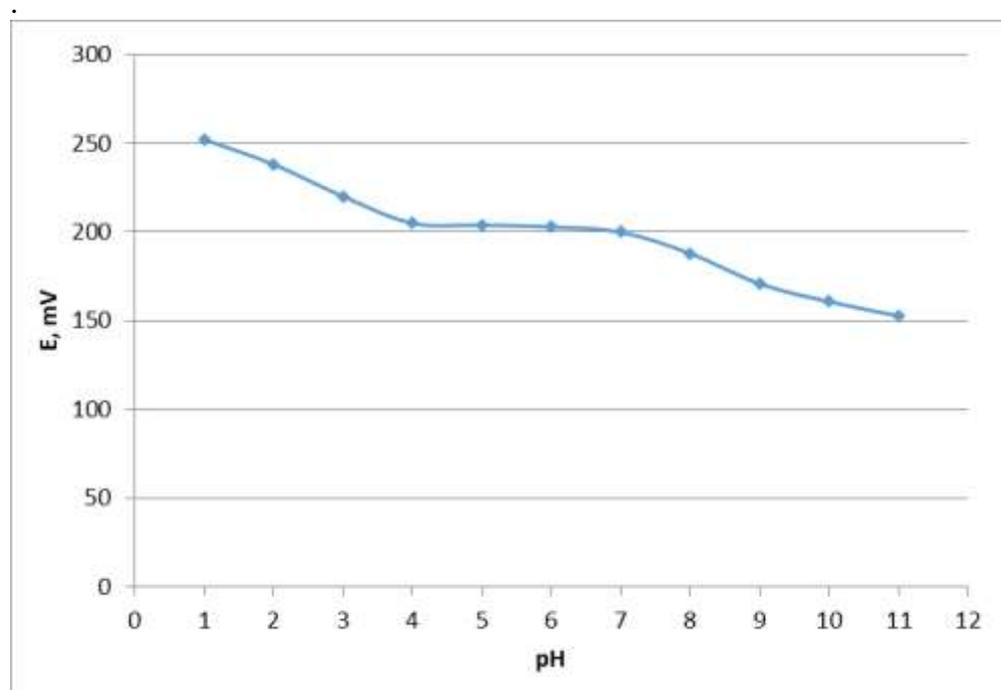


Рис. 3. Зависимость потенциала ИСЭ от рН.  $C_{\text{(никотиновая кислота)}} = 10^{-1} \text{ М}$

Как видно, рабочий диапазон рН, в котором величина потенциала практически не изменяется, составляет рН 4 – 7.

Известно, что во многих биологических жидкостях могут присутствовать в значительных количествах катионы биометаллов,

которые могут исказить отклик ИСЭ. Поэтому мы определили коэффициенты селективности ИСЭ к некоторым катионам методом смешанных растворов [6]. Коэффициенты селективности представлены в табл. 2, из которой видно, что  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  практически не влияют на работу ИСЭ.

Таблица 2  
Коэффициенты селективности ИСЭ к некоторым катионам

	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
k	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$

Для оценки возможности практического использования изготовленного ИСЭ было проведено определение содержания никотиновой кислоты в готовой лекарственной форме «Никотиновая кислота» (Производство ОАО «Фармстандарт», Россия).

Все измерения проводились в среде буферного раствора  $\text{pH}=4,01$  (бифталат калия). Результаты представлены в табл. 3. Из нее видно, что взятые и найденные значения находятся в хорошем соответствии, а доверительный интервал имеет величину, обычную для метода прямой потенциометрии.

Таблица 3  
Результаты определения содержания никотиновой кислоты методом прямой ионометрии в препарате «Никотиновая кислота»

Взято, г	Найдено $x_{\text{ср}}$ , г	Дисперсия $S^2$ , г <sup>2</sup>	Доверительный интервал $\Delta x_{\text{ср}}$ , г
0,100	0,101	$2,16 \cdot 10^{-6}$	$\pm 0,006$

### Список литературы

1. Государственная фармакопея Российской Федерации. 12-е изд. М.: Научный центр экспертизы средств медицинского применения, 2008.
2. Государственная фармакопея СССР: 11-е изд. М.: Медицина, 1987.
3. Патент 2471184 (2012).
4. Захаренко А.Г., Данюшенкова Н.М., Окулич В.К.//Иммунопатология, аллергология, инфектология. 2007. № 1. С. 42–47.
5. Холошенко Н.М., Рясенский С.С., Горелов И.П.//Хим.-фарм. журн. 2005. № 40(5). С. 54–56.
6. Корица И., Штулик Й. Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1989.

## ION-SELECTIVE ELECTRODE FOR DETERMINATION OF NICOTINIC ACID

G. I. Mantrov, M. A. Feofanova, S. S. Ryasenskii

Tver State University  
Chair of inorganic and analytical chemistry

The construction and electroanalytical characteristics of ion-selective electrode (ISE) for nicotinic acid are described. Ion association complexes of the drug were tested as electroactive materials for ionometric sensor controls. The ISE was used for direct potentiometry of nicotinic acid.

**Keywords:** *ion-selective electrode, complexes, sensor, potentiometry*

Об авторах:

МАНТРОВ Геннадий Иванович – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: [geman28@mail.ru](mailto:geman28@mail.ru)

ФЕОФАНОВА Марианна Александровна - кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: [m000371@mail.ru](mailto:m000371@mail.ru)

РЯСЕНСКИЙ Сергей Станиславович – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: [p000199@mail.ru](mailto:p000199@mail.ru)

Поступила в редакцию 11 февраля 2019 года.

УДК 54.04

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{CeCl}_3$ - $\text{Na}_4\text{Hep}$ - $\text{H}_2\text{O}$

М.И. Скобин, Т.В. Крюков, М.А. Феофанова, С.С. Рясенский

Тверской государственный университет  
Кафедра неорганической и аналитической химии

Методом потенциометрического титрования исследована система при ионной силе фонового электролита  $\text{NaCl}$  0.1 М и температуре 37 °С, основными компонентами которой, являются частицы:  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Hep}^{4-}$ .

Проведено математическое моделирование исследуемой системы на основе полученных рН-метрических данных. Составлена компонентная матрица для исследуемой системы; рассчитан логарифм константы образования для комплексной формы  $[\text{CeHep}]$ .

**Ключевые слова:** гепарин, РЗЭ, константа устойчивости, математическое моделирование, смешаннолигандные комплексы, рН-метрия.

DOI 10.26456/vtchem2019.2.9

Природный гепарин является полимером с молекулярной массой в диапазоне от 3 до 30 кДа, но средняя молекулярная масса для коммерческих препаратов высокомолекулярного гепарина, в большинстве случаев, составляет 12 - 15 кДа [1].

Гепарин – это гликозаминогликан, состоящий из вариабельно сульфатированного повторяющегося дисахаридного звена. Наиболее часто встречается мономерное звено 2-О-сульфатированной идуроновой кислоты и 6-О-сульфатированного N-сульфатированного глюкозамина, IdoA (2S) - GlcNS (6S) (рис. 1).

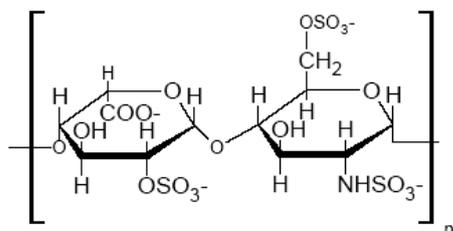


Рис. 1. Структурная формула мономерного звена гепарина

По экспериментальным данным 85 и 75 % гепаринатов, полученных из легких говядины и из слизистой оболочки кишечника свиньи соответственно, представляют собой IdoA (2S) - GlcNS (6S). Далее все расчеты и структурные предположения будут выполнены в предположении, что полимерная цепь построена из таких мономерных звеньев [1].

Так как гепарин является эффективным и нетоксичным антикоагулянтом, он имеет широкое распространение в медицинской практике [2]. Несмотря на то, что гепарин относится к одной из наиболее изученных в химическом отношении молекул нашего организма, исчерпывающей информации об его биологической активности и роли в биохимических процессах, протекающих в живых системах все еще нет.

При попадании в кровь сложноэфирные и амидсульфатные группы депротонируются и при взаимодействии с положительно заряженными противоионами образуют соли гепарина.

Наличие в структуре полимерной цепи гепарина достаточно большого количества кислородсодержащих донорных группировок (сульфатные и карбоксильные группы, гликозидные атомы кислорода, гидроксильные группы), а также сульфамидных групп определяет широкие координационные возможности этого соединения. Анализируя структуру мономерного звена гепарина, приведенную на схеме выше, можно предположить, что дентатность такого лиганда должна быть достаточно высокой, и быть равной, как минимум, четырем [2, 3].

Лантаноиды, в том числе и Се, оказывают различное физиологическое воздействие на растения и животных и в основном считаются низкотоксичными [4].

Существует гипотеза, что в живых организмах редкоземельные элементы выполняют одинаковую функцию с кальцием. Из-за этого они и скапливаются в органах, содержание кальция в которых больше по сравнению с остальными. В грунтах содержание РЗЭ достигает 0,24 %. Из грунтов данные элементы попадают в растения. Наблюдается повышенное содержание в люпине, сахарной свёкле, чернике, разных водорослях и некоторых других растениях. В молоке, крови и костях животных, выявлено присутствие металлов цериевой группы [5].

На данный момент использование лантаноидов в медицине принимает все больший размах. Фармакологические свойства лантаноидов таковы, что их содержание в организме снижает кровяное давление, уровень холестерина и глюкозы, уменьшает аппетит, препятствует свертыванию крови и предотвращает атеросклероз у подопытных животных. Потенциальное преимущество использования веществ в медицине с такими фармакологическими свойствами заставляет все больше исследователей обратить на них свое внимание. Некоторые комплексы лантаноидов оказывают противовоспалительное воздействие; например, флогодин (англ. phlogodyn) довольно широко применяется в Венгрии [6].

Анализируя свойства лантаноидов, стоит подчеркнуть их высокую антикоагулянтную активность. При внутривенном введении растворов солей РЗЭ эффект наступает практически мгновенно и продолжается в убывающей степени около суток [7].

На основе вышеизложенных фактов понятно, что необходимо тщательное и более полное исследование комплексообразования РЗЭ ( $\text{Ce}^{3+}$ ) с гепарином. Последнее обеспечит безопасное применение антикоагулянтной терапии гепарином, снизит риски, повысит эффективность и удешевит процесс лечения.

В данной работе для изучения химических равновесий в системах, содержащих гепарин и ионы  $\text{Ce}^{3+}$  использовался стандартный фармакологический раствор гепарина (12000 Да) в форме тетрагепариновой соли, производства РУП «Белмедпрепараты» - каждый миллилитр такого раствора содержал 5000 ЕД (1 ЕД = 0,0077 мг гепарина) или 38.5 мг соли [8].

Титрант — раствор 0.05 N соляной кислоты, который готовили из фиксаля на кипяченной бидистиллированной воде с последующим установлением коэффициента поправки по ГОСТ 25794.1-83.

Раствор 0.102 M хлорида церия (III) готовили растворением из навески ее кристаллогидрата в бидистиллированной, кипяченой воде. Полученный раствор был стандартизирован по ГОСТ 10398-2016.

Для приготовления «рабочего» раствора в колбу на 100 мл были добавлены 2 мл 5000 ЕД гепарина и 1.2 мл  $\text{Ce}^{3+}$ , навеска фонового электролита NaCl («ч.д.а.») для поддержания постоянной ионной силы 0.1 M. После чего раствор довели по объему бидистиллированной, кипяченой водой до 100 мл и опускали в ультратермостат UTU-2/77 на 15 минут, далее приступали к титрованию.

Измерения значений pH проводили с помощью И-160МП, укомплектованного измерительным комбинированным электродом ЭСЛК-01.7 «Аквилон» и автоматическим термокомпенсатором ТКА-1000.1. Перед началом титрования была проведена калибровка pH-метра с помощью стандартных буферных растворов с величинами pH, равными 1.65 и 9.18, с учетом поправки на температуру.

Было учтено, что высокомолекулярный гепарин образует с ионами  $\text{Ce}^{3+}$  как монолигандные комплексы, так и смешаннолигандные (обуславливается рядом факторов: конформация полимерной цепи, стерические факторы), мономерное звено гепарина выступает в данном случае в качестве четырехдентатного лиганда [9].

По уравнению материального баланса и закона действующих масс для функции pH по базисным компонентам для всех имеющихся систем была составлена математическая модель. Расчеты моделей химических равновесий и определение соответствующих констант выполнены с помощью комплекса вычислительных программ New DALSFЕK (КСМ Soft, 2000).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования системы  $\text{CeCl}_3 - \text{Na}_4\text{Hep} - \text{H}_2\text{O}$  было необходимо исследовать подсистему  $\text{Na}_4\text{Hep} - \text{H}_2\text{O}$  при однотипных условиях (температура, объем, сила фонового электролита). Было сделано ряд допущений: мономерное звено гепарина IdoA (2S) - GlcNS (6S) взаимодействует с  $\text{Ce}^{3+}$  1:1, дентатность гепарина равна 4, высокая плотность отрицательного заряда препятствует сворачиванию полимерной цепи в клубок. Кривая титрования обеих систем приведена на рисунке 2.

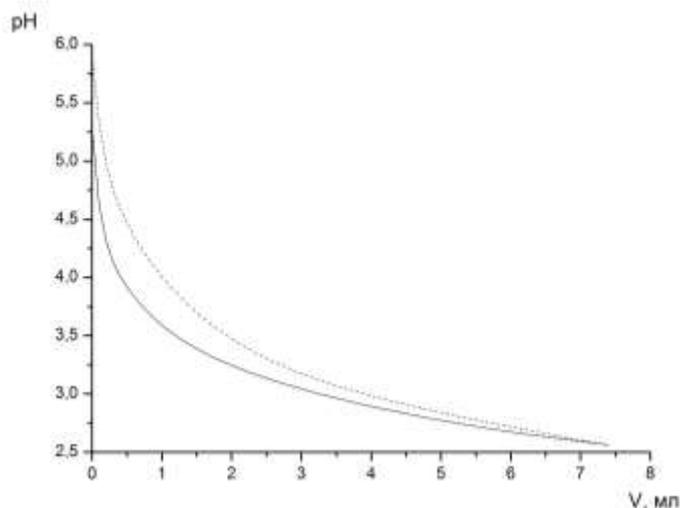


Рис. 2. Кривые титрования исследуемых систем. Температура 37°C, фоновый электролит 0.1 М NaCl. На графике пунктир – система  $\text{Na}_4\text{Hep} - \text{H}_2\text{O}$ , линия –  $\text{CeCl}_3 - \text{Na}_4\text{Hep} - \text{H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{Ce}^{3+}} = 1.26 \cdot 10^{-3}$  М,  $C_{\text{Hep}^{4-}} = 1.26 \cdot 10^{-3}$  М)

На графике (рис. 1) видно достаточно заметное расхождение кривых титрования систем  $\text{Na}_4\text{Hep} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CeCl}_3 - \text{Na}_4\text{Hep} - \text{H}_2\text{O}$ , что может являться признаком образования комплексных форм в интервале pH приблизительно от 3 до 5.

При исследовании систем авторы тщательно следили за однородностью системы, так как термодинамическая модель, на которой работает комплекс вычислительных программ New DALSFЕК (КСМ Soft, 2000), построена только лишь для гомогенных систем, оценка величин логарифмов констант образования комплексных форм в негомогенной системе будет неправомерной.

Возможностью образования полимерных гидроксокомплексов лантаноидов пренебрегли, так как такие формы существуют только в концентрированных растворах:  $C_{\text{Ln}^{3+}}$  от 0.1 до 1.0 моль/л [8].

Авторы данной работы предполагали наличие в системе трех основных видов комплексных форм (кислой, средней и основной). Однако последняя, если и будет находиться в растворе, то в весьма незначительном количестве.

Спектр возможных молекулярных форм исследуемой системы  $\text{Ce}^{3+}$ -  $\text{Hep}^{4-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  задан расширенной компонентной матрицей стехиометрических коэффициентов этих форм в термодинамическом базисе  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Hep}^{4-}$  (Таблица 1).

Таблица 1.

Компонентная матрица системы:  $\text{Ce}^{3+}$ -  $\text{Hep}^{4-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$ .

№	Комплексная форма	$\lg(\beta_i)$	$\text{H}^+$	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Hep}^{4-}$	Источник
1	$\text{H}^+$	0	1	0	0	—
2	$\text{Ce}^{3+}$	0	0	1	0	—
3	$\text{Hep}^{4-}$	0	0	0	1	—
4	$\text{OH}^-$	-13.5	-1	0	0	[9]
5	$[\text{CeOH}]^{2+}$	-8.1	-1	1	0	[10]
6	$[\text{HHep}]^{3-}$	$3.84 \pm 0.04$	1	0	1	наши данные
7	$[\text{CeHep}]^-$	$4.20 \pm 0.05$	0	1	1	наши данные
8	$[\text{CeOHep}]^{2-}$	$-2.21 \pm 0.08$	-1	1	1	наши данные

Для оценки адекватности математического моделирования авторы руководствовались величиной суммы квадратов отклонений, которая для системы  $\text{CeCl}_3$  -  $\text{Na}_4\text{Hep}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  составила 0.016, что может говорить о достаточно высокой достоверности результатов. Сходимость графиков моделирования и опыта можно посмотреть на рисунке 3.

В результате математического моделирования на основе данных рН-метрии были установлены следующие комплексные формы  $[\text{HHep}]^{3-}$ ,  $[\text{CeHep}]^-$ ,  $[\text{CeOHep}]^{2-}$  и рассчитаны их логарифмы констант устойчивости (Таблица 1). Для  $[\text{HHep}]^{3-}$  было установлено значение 3.84, которое совпадает с большинством литературных данных по этой формы. Система  $\text{CeCl}_3$  -  $\text{Na}_4\text{Hep}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  ранее не была изучена, однако полученные логарифмы констант для  $[\text{CeHep}]^-$ ,  $[\text{CeOHep}]^{2-}$  соответствуют ожидаемыми нами значениям (значения предполагались на основании данных из других работ, где были исследованы системы РЗЭ с ВМС гепарином) [8, 11].

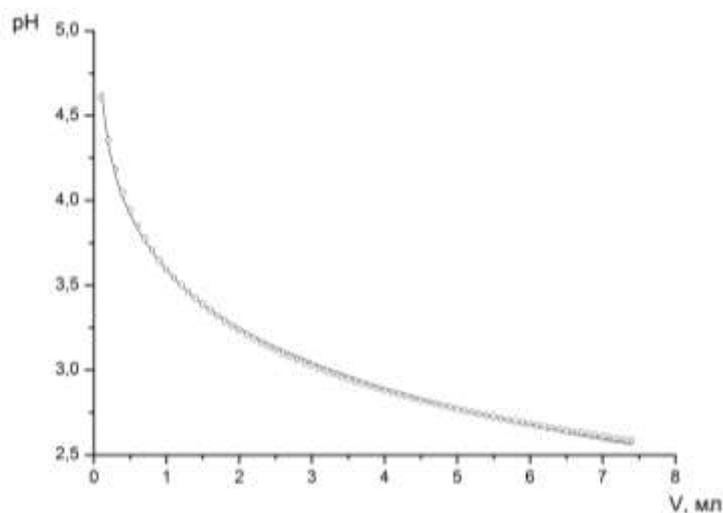


Рис. 3. Экспериментальная кривая титрования системы  $\text{CeCl}_3 - \text{Na}_4\text{Nep} - \text{H}_2\text{O}$  — линия; кривая математического моделирования этой же системы в New DALSFEK (КСМ Soft, 2000) — точки

По данным математического моделирования было установлено, что образуется средний комплекс  $[\text{CeNep}]^-$ , который, вероятнее всего, будет преобладать в системе до  $\text{pH} < 7$  (рис. 4). Также в системе образуется основной комплекс  $[\text{CeОНNep}]^{2-}$ , который на представленной концентрационной диаграмме только начинает образовываться и, предположительно, при  $\text{pH} > 7$  будет находиться в системе в значимом количестве.

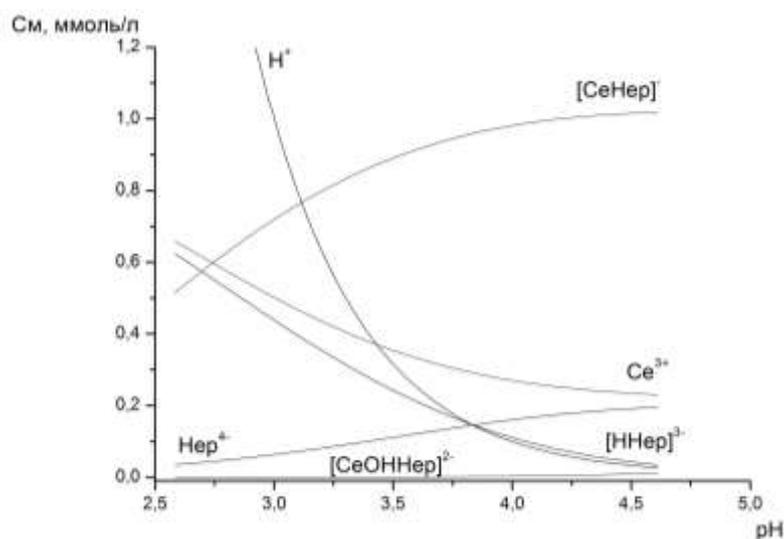


Рис. 4. Концентрационная диаграмма системы  $\text{CeCl}_3 - \text{Na}_4\text{Nep} - \text{H}_2\text{O}$

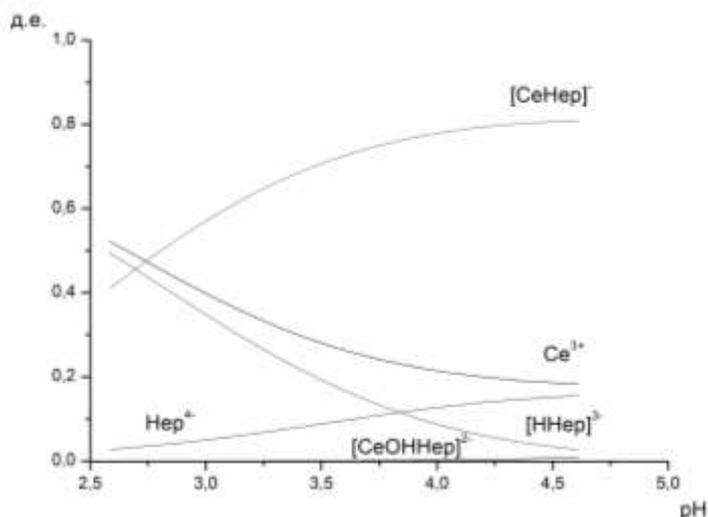


Рис. 5. Диаграмма равновесного выхода значимых комплексных форм и некоторых базисных частиц системы  $\text{CeCl}_3 - \text{Na}_4\text{Hep} - \text{H}_2\text{O}$

Для оценки выходы комплексных формы была построена диаграмма равновесного выхода (рис.5), где на шкале «у» 1 соответствует максимальному 100% выходу. По нашим оценкам, выход комплексной формы  $[\text{CeHep}]^-$  при  $\text{pH} = 4.5$  составит около 80%, выход же  $[\text{CeOHep}]^{2-}$  в представленном интервале  $\text{pH}$  является незначительным.

#### Список литературы

1. Bentolila A., Vlodavsky I., Haloun C. and Domb A. J. // *Polymers for Advanced Technologies*. 1978. V. 11, Issue 8–12. P. 377–387
2. Белоусов Ю.Б., Моисеев В.С., Лепахин В.К. Клиническая фармакология и фармакотерапия. М.: Универсум, 1993. 398 с.
3. Rudd T.R., Skidmore M.A. et al // *Carbohydrate Res.* 2008. V. 343. P. 2184 – 2193.
4. Franz Goecke, Celia G. Jerez, Vilém Zachleder, Félix L. Figueroa, Kateřina Bišová, Tomáš Řezanka and Milada Vítová // *Frontiers in Microbiology*. 2015. V. 6.
5. Голуб, А. М. Общая и неорганическая химия. Киев: Высшая школа, 1971. Т. 2. С. 416.
6. Evans, C. H. *Biochemistry of the Lanthanides*. Springer US, 1990. V. 8. P. 444.
7. Чазов Е.И., Лакин К.М. Антикоагулянты и фибринолитические средства М.: Медицина, 1975.
8. Семенов А.Н. «Физико-химические закономерности образования металлокомплексов ионов некоторых s-, d- и f-элементов с гепарином»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: Тверь, ТвГУ, 2010. 130 с.

9. Яцимирский К.Б. Костромина Н.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка. 1966.
10. Kragten JDecnop-Weever, L.G. // Talanta. 1978. V. 25, Issue 3. P. 147–150 ([https://doi.org/10.1016/0039-9140\(78\)80103-9](https://doi.org/10.1016/0039-9140(78)80103-9)).
11. Martell A.E., Smith R.M. Critical stability constants. V.4: Inorganic complexes New-York.: Plenum Press. 1976.

## COMPLEX FORMATION IN THE SYSTEM $\text{CeCl}_3$ - $\text{Na}_4\text{Hep}$ - $\text{H}_2\text{O}$

M.I. Skobin, T.V. Kryukov, M.A. Feofanova, S.S. Ryasenskiy

Tver State University

The aim of this work was to study complexation processes in this system using potentiometric titration method. This system was studied in the following conditions: background electrolyte 0.1 M NaCl; temperature 37°C. Basic forms in this system can be chosen as following:  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Hep}^{4-}$ . As the result, after processing of titration curves using methods of mathematical modeling were obtained equilibria models, including the most likely possible forms in pH interval from 2 to 5. This data helped us to estimate the  $\lg(\beta_i)$  of the complex forms  $[\text{CeHep}]^-$ ,  $[\text{CeOHep}]^{2-}$ .

**Keywords:** *heparin, rare-earth elements, stability constants, mathematical modeling, mixed ligand complexes, pH-metric titration.*

*Об авторах:*

СКОБИН Михаил Игоревич – аспирант, ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», e-mail: Skobin.MI@tversu.ru

КРЮКОВ Тимофей Владимирович – аспирант, ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», e-mail: tvkryukov@edu.tversu.net

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – к.х.н., доцент, ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», e-mail: Feofanova.MA@tversu.ru

РЯСЕНСКИЙ Сергей Станиславович – к.х.н., доцент, ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», e-mail: Ryasenskiy.SS@tversu.ru

Поступила в редакцию 21 мая 2019 года.

УДК 665.7.035.7:543.42.062

## К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВАЗЕЛИНОВОГО МАСЛА ПО ЦВЕТОВОЙ ШКАЛЕ

**О.П. Петрова<sup>1</sup>, Е.А. Бровина<sup>1</sup>, Р.А. Молчанова<sup>1</sup>,  
А.В. Соколов<sup>2</sup>, Т.И. Самсонова<sup>2</sup>, П.М. Пахомов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Научно исследовательский институт синтетического волокна  
с экспериментальным заводом (АО «ВНИИСВ»), г. Тверь

<sup>2</sup>Тверской государственный университет

Кафедра физической химии

Кафедра неорганической и аналитической химии

Представлены результаты исследований по разработке методики определения цветности вазелинового масла в процессе его окисления спектрофотометрическим методом. Оценена возможность применения медь-железо-кобальт-бихроматной шкалы цветности для этой цели.

**Ключевые слова:** *масло вазелиновое, шкала цветности, спектрофотометрический метод.*

*DOI 10.26456/vtchem2019.2.10*

Вазелиновое масло (ВМ), используемое в качестве растворителя в производстве высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена методом гель-формования [1], подвергается воздействию повышенных температур и окисляется, о чем свидетельствует изменение его окраски, которая усиливается во времени. Поэтому цветность была выбрана одним из показателей качества ВМ. Наиболее простым способом измерения цветности является спектрофотометрический метод по цветовой шкале.

Ранее была предложена методика определения цветности ВМ по цветовой хром - кобальтовой шкале [2], основанная на измерении оптической плотности масла на спектрофотометре с последующим расчетом цветности масла по регрессионному уравнению. Однако данная методика достаточно хорошо применима только для очень светлых масел. Использование предложенной шкалы для темных масел требует разбавления образца хлороформом в 10-30 раз, что приводит к большому расходу дополнительного реагента и усложнению методики. При расширении хром-кобальтовой шкалы за счет увеличения концентрации компонентов в смеси, градуировочные растворы по цвету значительно отличаются от цвета масла.

Цель настоящих исследований – разработка методики контроля качества ВМ, подбор цветовой шкалы, которая могла бы позволить определять цвет ВМ в широком диапазоне без дополнительного

разведения или с минимальным разведением и визуально максимально совпадала с цветом масла. Для этих целей была выбрана медь-железо-кобальт-бихроматная (МЖКБХ) шкала цветности, разработанная для химических реактивов [3].

**Образцы и методы исследования.** Исследования проводили с использованием следующего оборудования: спектрофотометр UNICO, кюветы с длиной оптического пути 10 мм и 50 мм по ГОСТ 20903-75, весы лабораторные специального класса точности: дискретность – 0,0001г, с наибольшим пределом взвешивания не менее 200 г по ГОСТ Р 53228-2008. В работе применялись: калий двуххромовоокислый по ГОСТ 4220-75, кобальт хлористый по ГОСТ 4525-77, железо хлорное по ГОСТ 4147-74, медь серноокислая по ГОСТ 4165-78, серная кислота по ГОСТ 4204-77, дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72, хлороформ по ГОСТ 20015-88, масло вазелиновое по ГОСТ 3164-78. Образцы вазелинового масла после выдержки при различных температурах в течение заданного времени.

МЖКБХ шкала цветности готовилась в соответствии с методикой [3]. В мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> пипеткой на 1 см<sup>3</sup> помещают точный объем 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты (раствор №1). Содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы перемешивают.

В небольшом количестве раствора №1 серной кислоты растворяют точную навеску реактива, взвешенную с точностью до четвертого знака. Раствор количественно переносят в колбу на 100 см<sup>3</sup> и доводят раствором серной кислоты до метки. Массы компонентов для приготовления растворов приведены в табл.1.

Таблица 1

Номер раствора	Реактив	Формула	Масса, г
№2	Серноокислая медь	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6,0000±0,0002
№3	Хлорное железо	$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,5000±0,0002
№4	Хлористый кобальт	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6,0000±0,0002
№5	Двуххромовоокислый калий	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,4900±0,0002

Максимальная цветность, принятая для МЖКБХ шкалы, составляет 7 градусов [3]. Для приготовления исходного раствора цвета, визуально приближенного к цвету окисленного ВМ, указанные растворы смешивают согласно табл. 2.

Таблица 2

Состав основного раствора МЖКБХ шкалы с показателем цветности 7 градусов [3]

Цвет раствора сравнения	Объем растворов компонентов шкалы цветности, см <sup>3</sup>			
	Раствор №2	Раствор №3	Раствор №4	Раствор №5
Коричневый	17,00	40,00	35,00	8,00

Приготовление градуировочных растворов шкалы цветности.

В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> градуированными пипетками вместимостью 5, 10, 15, 25 и 50 см<sup>3</sup> в соответствии с табл. 3 помещают основной градуировочный раствор с показателем цветности 7 и добавляют раствор №1 серной кислоты до 100 см<sup>3</sup>.

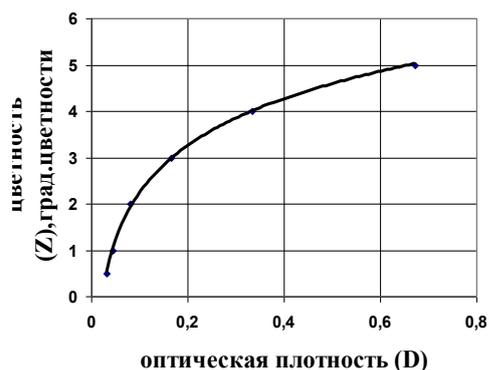
Таблица 3

МЖКБХ шкала цветности

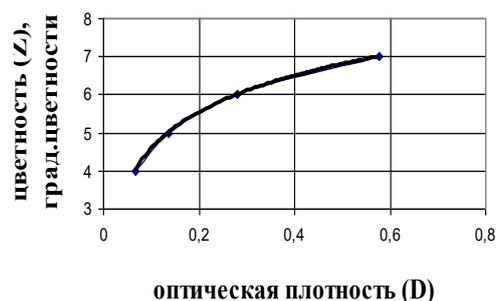
Основной раствор, см <sup>3</sup>	0,78	1,56	3,12	6,25	12,50	25,00	50,00	100,00
Градусы цветности	0,5	1	2	3	4	5	6	7

Исследования проводили спектрофотометрическим методом в диапазоне оптических плотностей 0,01 - 0,8 отн. ед.

**Результаты и их обсуждение.** Для изучения возможностей метода были проведены исследования по подбору условий определения оптической плотности в зависимости от цветности раствора (длина волны и длина оптического пути). В пределах выбранной цветовой шкалы наиболее приемлемыми условиями можно считать длину волны 500 нм. При длине оптического пути 50 мм, исходя из значений оптической плотности, корректные результаты получены в пределах 0,5-5 градусов цветности по МЖКБХ – шкале. Цветность более темных масел лучше измерять при длине оптического пути 10 мм. При этих условиях для каждого градуировочного раствора определяли оптическую плотность. В качестве раствора сравнения использовали раствор 1 % серной кислоты (раствор №1). Полученная зависимость цветности от оптической плотности для светлых (рис.1) и темных (рис.2) образцов ВМ имеет нелинейный характер.

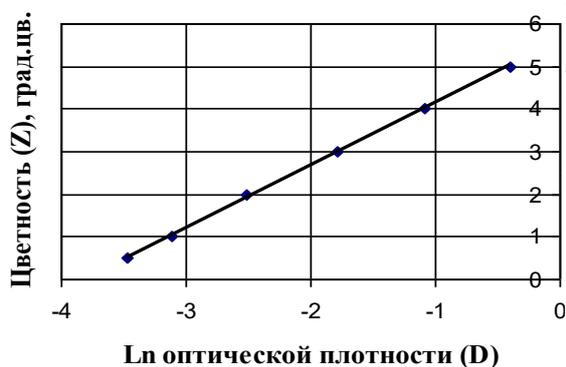


Р и с . 1 . Градуировочный график шкалы цветности от 0,5 до 5 градусов МЖКБХ шкалы ( $\lambda=500\text{нм}$ ,  $L=50\text{мм}$ ). Шкала №1



Р и с . 2 . Градуировочный график шкалы цветности от 4 до 7 градусов МЖКБХ шкалы ( $\lambda=500\text{нм}$ ,  $L=10\text{мм}$ ). Шкала №2

Валидационную оценку результатов проверяли по критерию линейности градуировочных зависимостей. Для подтверждения фактора линейности строили график зависимости градусов цветности от логарифма измеряемой величины оптической плотности, которая далее была аппроксимирована линейным уравнением с помощью метода наименьших квадратов на ПК. Вид полученных уравнений, и коэффициенты корреляции приведены на рис.3 и рис.4.



Р и с . 3 . Градуировочный график зависимости градусов цветности от логарифма оптической плотности в пределах от 0,5 до 5 град. цветовой шкалы МЖКБХ ( $\lambda=500\text{нм}$ ,  $L=50\text{мм}$ ). Шкала №1  
 $y = 1,4635x + 5,6021$ ,  
 где  $x = \text{Ln}(D)$ ,  $y = Z$   
 $R^2 = 0,9995$



Р и с . 4 . Градуировочный график зависимости градусов цветности от логарифма оптической плотности в пределах от 4 до 7 град. цветовой шкалы МЖКБХ ( $\lambda = 500\text{нм}$ ,  $L=10\text{мм}$ ). Шкала №2  
 $y = 1,3812x + 7,7513$ ,  
 где  $x = \text{Ln}(D)$ ,  $y = Z$   
 $R^2 = 1$

Критерием приемлемости линейности является коэффициент корреляции. Величина коэффициента корреляции в обоих случаях близка к единице, что позволяет описать совокупность данных прямой линией. Таким образом, методика валидна по критерию линейности, и в данном интервале шкалы цветности обеспечивает определение с требуемой правильностью.

По результатам исследований разработана спектрофотометрическая методика определения цветности вазелинового масла в МЖКБХ шкале цветности. Диапазон измерения от 0,5 до 7 градусов цветности. Подготовка масла к анализу включает предварительную фильтрацию от нерастворимых примесей. По указанной методике были проанализированы экспериментальные образцы ВМ, полученные при различных температурах прогрева и времени выдержки, без разбавления. В зависимости от цвета масла были использованы шкалы №1 или №2. Цветность ВМ рассчитывали по регрессионным уравнениям:

$$Z = 1,4635 \text{ Ln}(D) + 5,6021 \text{ (шкала №1),}$$

$$Z = 1,3812 \text{ Ln}(D) + 7,7513 \text{ (шкала №2).}$$

Полученные результаты приведены в табл.4

Таблица 4

Цветность вазелинового масла при различных параметрах нагрева

Образец	ВМ1	ВМ 2	ВМ 3	ВМ 4	ВМ 5	ВМ 6	ВМ 7
Температура и время выдержки	исходное	100 <sup>0</sup> С 13час	100 <sup>0</sup> С 130 час	160 <sup>0</sup> С 0,75 час	160 <sup>0</sup> С 1,5 час	160 <sup>0</sup> С 2,25 час	160 <sup>0</sup> С 3,0 час
Цветность, град.		1,15	2,33	3,37	4,81	5,73	6,57

Расчет метрологических характеристик проводили в соответствии с РМГ 61-2003 [4] на образцах ВМ на трех уровнях 1,15; 3,37 и 6,57

град. цветности МЖКБХ шкалы. Метрологические характеристики методики приведены в табл. 5.

Таблица 5

Метрологические характеристики методики определения цветности по МЖКБХ шкале цветности

Характеристики погрешности методики			
Уровень	Предел повторяемости r, %	Предел воспроизводимости R, %	Показатель точности δ, %
1	4	6	4
2	2	6	4
3	1	6	4

При статистической обработке данных, полученных в ходе количественного определения цветности ВМ, отсутствуют грубая и систематическая ошибки, что позволяет получать воспроизводимые результаты. Показатель точности во всем диапазоне цветности составляет 4%.

Разработанная методика позволяет определять цветность ВМ в приведенном диапазоне цветности без дополнительного разведения. Поскольку ВМ с цветностью выше 5 градусов цветности не рекомендуется использовать на основных стадиях, для практических целей, например, при выводе масла из технологического процесса и последующей его регенерации, в контроле производства достаточно применения шкалы №1.

В то же время, при многократном использовании ВМ достигает неприемлемого для дальнейшей эксплуатации химического состава с градусом цветности, превышающим верхний предел градуировочного графика. Указанное масло выводится из процесса и подвергается регенерации. Цвет такого масла может быть определен по МЖКБХ шкале цветности после предварительного разбавления пробы хлороформом. Оптическую плотность разбавленных растворов таких образцов ВМ определяли на фоне разбавителя. В табл. 6 приведены экспериментальные данные по определению цвета образцов окисленного ВМ, оптическая плотность которых выходила за границы калибровки, при различной кратности разбавления. Цветность рассчитывали по уравнению регрессии с учетом кратности разбавления:

$$Z = 1,3812 \ln(i D) + 7,7513 \text{ (шкала №2)},$$

где  $i$  – кратность разбавления.

Таблица 6

Цветность темного вазелинового масла при различных кратностях разбавления  
( $\lambda = 500\text{нм}$ ,  $L=10\text{мм}$ , шкала МЖКБХ №2)

Образец	Кратность разбавления, $i$	Цветность, град.	Кратность разбавления, $i$	Цветность, град.
ВМ 8 ( $T = 180^{\circ}\text{C}$ , $t = 3,5$ час)	2,5	7,29	3,0	7,42
ВМ 9 ( $T = 180^{\circ}\text{C}$ , $t = 4,5$ час)	2,5	7,99	3,0	8,02

Как видно из приведенных значений цветности степень разбавления образцов ВМ не оказывает влияния на результат измерения. Таким образом, разработанная методика применима для любых окрашенных образцов ВМ. Преимущества предложенной шкалы заключаются в удовлетворительной корреляции цвета градуировочных растворов шкалы и цвета окисленных образцов ВМ и возможности определения цветности вазелинового масла без дополнительного разбавления в пределах градуировки, или при небольшом разбавлении ВМ.

#### Выводы.

1. Проведены исследования и доказана возможность количественного определения цветности вазелинового масла в процессе его эксплуатации спектрофотометрическим методом с использованием МЖКБХ шкалы цветности.

2. Разработана методика определения цветности ВМ по шкале МЖКБХ и предложены условия подготовки пробы к анализу и проведения анализа. Проведена валидационная оценка методики. Определены погрешности методики.

3. Методика может быть рекомендована для использования при технологических исследованиях и контроле производства, а также при разработке норматива качества регенерированного ВМ для применения в производстве ПЭ – нитей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ).

### Список литературы

1. Пахомов П.М., Галицын В.П. и др. Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна Тверь, ТвГУ, 2012. 327с.
2. Петрова О.П., Бровина Е.А. и др. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2018. №1. С.7–13.
3. ГОСТ 14871-76 Реактивы. Метод определения цветности жидких химических реактивов и растворов реактивов
4. РМГ 61-2003 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки»

### ASSESSMENT OF QUALITY OF PARAFFIN OIL BY THE COLOR SCALE

**O.P. Petrova<sup>1</sup>, E.A. Browina<sup>1</sup>, R.A. Molchanova<sup>1</sup>,  
A.V. Sokolov<sup>2</sup>, T.I. Samsonova<sup>2</sup>, P.M. Pakhomov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>All-Russian Research Institute of synthetic fibers, Tver

<sup>2</sup>Tver State University

Department of physical chemistry

Department of inorganic and analytical chemistry

The research results on the development of a method for determining the color of Vaseline oil during oxidation by spectrophotometric method are presented. The possibility of using copper-iron-cobalt-dichromatic chromatic scale for this purpose is estimated for this purpose.

**Key words:** *Vaseline oil, chromaticity scale, oxidation of Vaseline oil*

*Об авторах:*

ПЕТРОВА Ольга Петровна – старший научный сотрудник АО «ВНИИСВ», e-mail: [ic1@vniisv.ru](mailto:ic1@vniisv.ru)

БРОВИНА Екатерина Алексеевна – ведущий научный сотрудник АО «ВНИИСВ», e-mail: [ic1@vniisv.ru](mailto:ic1@vniisv.ru)

МОЛЧАНОВА Рената Анатольевна – научный сотрудник АО «ВНИИСВ», e-mail: [ic1@vniisv.ru](mailto:ic1@vniisv.ru)

САМСОНОВА Татьяна Ивановна – кандидат химических наук, доцент, руководитель испытательного центра АО «ВНИИСВ», e-mail: [ic@vniisv.ru](mailto:ic@vniisv.ru)

СОКОЛОВ Александр Викторович – аспирант 2-го года обучения кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: [cokolav@mail.ru](mailto:cokolav@mail.ru)

*Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2019. № 2(36).*

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой физической химии ТвГУ, e-mail:  
[pavel.pakhomov@mail.ru](mailto:pavel.pakhomov@mail.ru)

Поступила в редакцию 12 марта 2019 года.

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.821.411.2; [544.623](#); 544.032.4

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ $\beta$ -ПИКОЛИНИЯ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ

О.Е. Журавлев, О.С. Ушанова, Л.И. Ворончихина

Тверской государственный университет  
Кафедра органической химии

Авторами работы синтезированы ионные жидкости на основе 1-алкилоксикарбонилметил-3-метилпиридиния (R: C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>) с анионами Cl<sup>-</sup> и PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Структура соединений подтверждена данными ИК-спектроскопией. Изучена электропроводность растворов синтезированных соединений в ацетонитриле. Исследована термическая стабильность на воздухе в температурном интервале 25-500°C.

**Ключевые слова:** ионные жидкости, синтез, термическая стабильность, электропроводность, тетрафторбораты, гексафторфосфаты, ацетонитрил

DOI 10.26456/vtchem2019.2.11

Области использования ионных жидкостей (ИЖ) расширяется в геометрической прогрессии в течение последнего десятилетия, благодаря их обширному использованию в науке и промышленности. Ионные жидкости можно рассматривать в качестве растворителей, состоящих полностью из ионов и способных оставаться в жидком состоянии в широком температурном интервале [1-2]. Использование ИЖ связано с их особенными свойствами, такими, как электропроводность, очень низкое давление паров, высокая термическая стабильность, широкий интервал жидкого состояния и электрохимическая стабильность.

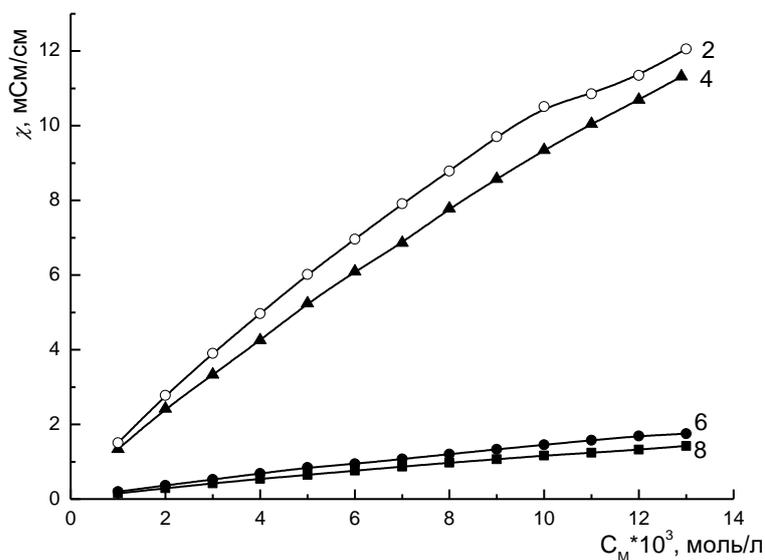
Из-за наличия большого числа катионов и анионов, которые могут входить в состав ИЖ, становится возможным проводить направленный синтез ИЖ в соответствии с заданными свойствами путем тщательного отбора ионов.

Ионные жидкости нашли применение в химической промышленности в качестве сред для электрохимического осаждения металлов [3], экстракции [4], электролитов в солнечных элементах [5] и литиевых батарей [6-7], растворителей в органическом синтезе [8], катализе [9-10] и т.д.

В литературе достаточно большое внимание уделено синтезу и изучению свойств ионных жидкостей производных 1,3-диалкилимидазолия [11-15]. Напротив, свойства пиридиниевых ионных жидкостей описаны гораздо в меньшей степени, хотя по своим физико-химическим свойствам они очень схожи с имидазолиевыми ионными жидкостями. В особенно это касается ионных жидкостей с катионами пиколиния (наличие ароматической системы и двух алкильных заместителей). Пожалуй, самым важным и привлекательным свойством ИЖ является возможность управления их физическими и физико-химическими свойствами путем подбора структуры катиона и аниона. Например, в случае электрохимических процессов, важную роль играет такое свойство, как электропроводность [13].

Поэтому, целью данной работы было получение ионных жидкостей на основе 3-метилпиридиния ( $\beta$ -пиколиния) с алкилоксикарбонилметильными заместителями у атома азота и изучение их физико-химических свойств.

Важнейшим вопросом химии ионных жидкостей является их состояние в растворах. ИЖ могут полностью или частично диссоциировать в растворах, то есть существовать в растворах, как в виде ионов, так и в виде недиссоциированных молекул и агрегатов. Для изучения поведения ИЖ в растворах нами проведено кондуктометрическое исследование растворов ИЖ. В качестве растворителя был выбран ацетонитрил.



Р и с . 1 . Зависимость удельной ЭП растворов ионных жидкостей в ацетонитриле от концентрации при 25<sup>0</sup>С. Номера соединений по таблице 1

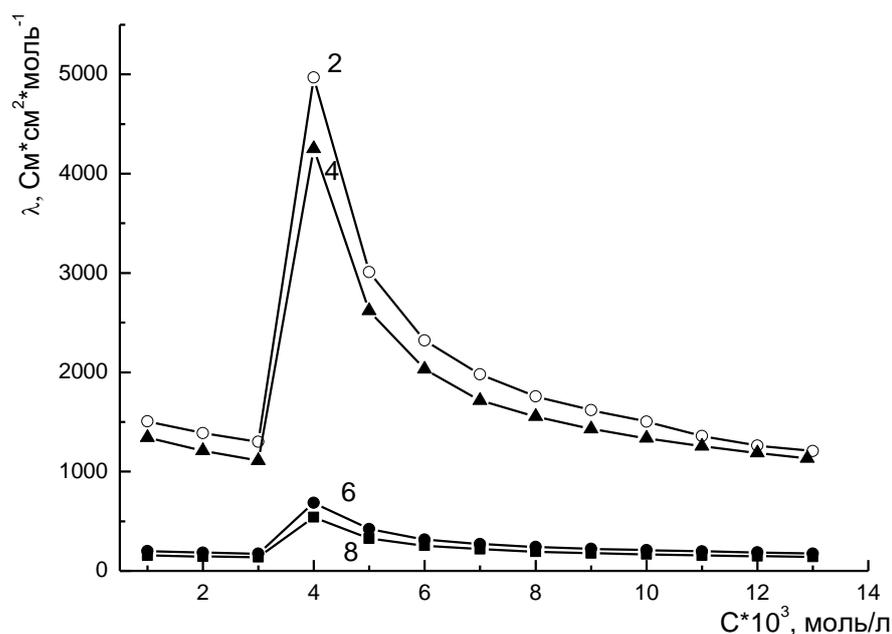


Рис. 2. Зависимость эквивалентной ЭП растворов ионных жидкостей в ацетонитриле от концентрации при 25<sup>0</sup>С. Номера соединений по таблице 1

На основе кондуктометрических измерений, были построены зависимости удельной и эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации (рис. 1 и 2 соответственно). Как видно из рисунка 1 удельная ЭП разбавленных растворов ИЖ в ацетонитриле монотонно возрастает при увеличении концентрации ионной жидкости в растворе. Такая зависимость характерна для водных растворов сильных электролитов. Из полученных зависимостей следует, что наименьшей ЭП из изученных соединений в данном диапазоне концентраций обладает гексафторфосфат N-(децилоксикарбонилметил)-β-пиколия, а наибольшей – гексафторфосфат N-(бутилоксикарбонилметил)-β-пиколия. Зависимости для остальных исследованных растворов ИЖ лежат в интервале между ними. С увеличением размера катиона при одноименном анионе эквивалентная электропроводность снижается (рис. 2), что объясняется меньшей подвижностью катиона в растворе. Эту зависимость можно проследить на примере данных соединений.

Эквивалентная ЭП разбавленных растворов ИЖ в ацетонитриле монотонно повышается при уменьшении концентрации ионной жидкости в растворе, затем следует резкий спад эквивалентной ЭП. По-видимому, это связано с ассоциацией молекул ИЖ, что приводит к резкому снижению переносчиков заряда в растворе и как следствие к

резкому снижению ЭП. Из полученных зависимостей следует, что наименьшей ЭП из изученных соединений в данном диапазоне концентраций обладает гексафторфосфат N-(децилоксикарбонилметил)- $\beta$ -пиколиния, а наибольшей – гексафторфосфат N-бутилоксикарбонилметил)- $\beta$ -пиколиния.

Природа катиона оказывает большое влияние на свойства ИЖ – температуру плавления, вязкость, плотность и др. В зависимости от природы катиона и аниона ионные жидкости обладают различной термической стабильностью. Знание термической стабильности ионных жидкостей позволит определить тот температурный интервал, в котором их можно использовать без каких-либо особых мер предосторожности.

Термическую стабильность гексафторфосфатов  $\beta$ -пиколиния изучали методом термогравиметрии на воздухе. Результаты исследования термической стабильности представлены на рисунке 3.

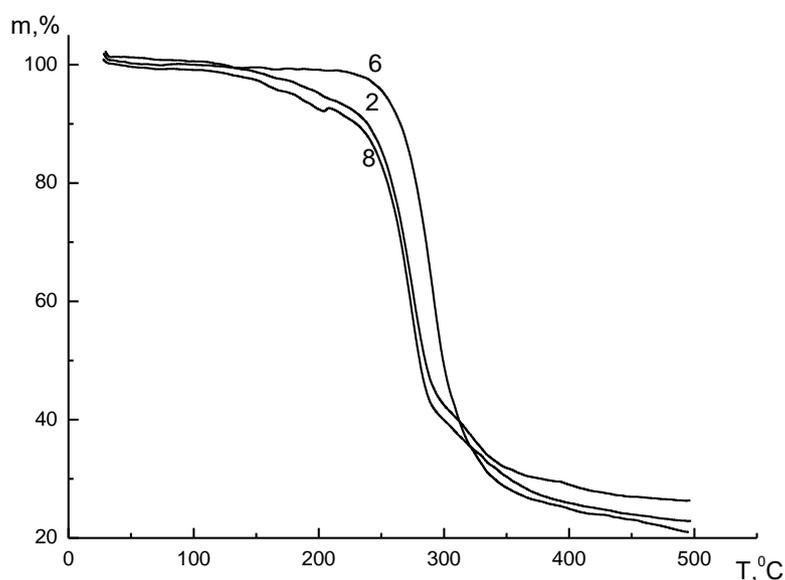


Рис. 3. Кривые потери масс гексафторфосфатов N-алкилоксикарбонилметил)- $\beta$ -пиколиния. Номера соединений по таблице 1

Известно, что соли с высоко симметричным катионом более термостабильны, нежели с несимметричным [16]. При условии одноименного аниона термическое разложение солей определяется природой и структурой катиона [17]. В этом случае пиридиниевые ИЖ оказываются наиболее термостабильны по сравнению с аммониевыми ИЖ, так как для четвертичных солей аммония характерна тенденция

при повышенных температурах (до 180<sup>0</sup>С) подвергаться реакциям трансалкилирования и деалкилирования (ретро – кватернизация). Анализируя полученные нами результаты по исследованию термической стабильности можно заключить, что большинство исследованных гексафторфосфатов устойчивы до 200<sup>0</sup>С и постепенно разлагаются в интервале 210-270<sup>0</sup>С. Процесс термического разложения является одностадийным. Наиболее термически стабильным является гексафторфосфат N-(бутилоксикарбонилметил)-β-пиколиния, который устойчив до 250<sup>0</sup>С. Наименее термически стабильным является гексафторфосфат N-(децилоксикарбонилметил)-β-пиколиния – устойчив до 210<sup>0</sup>С, что хорошо согласуется с литературными данными по исследованию термостабильности пиридиниевых ИЖ [16].

Таким образом, в работе показано, что удельная электропроводность разбавленных растворов ИЖ в ацетонитриле монотонно повышается при увеличении концентрации ионной жидкости в растворе. Установлено, что при уменьшении размера катиона происходит увеличение эквивалентной и удельной ЭП, что связано с ростом подвижности катиона. Большинство исследованных гексафторфосфатов устойчивы до 200<sup>0</sup>С и постепенно разлагаются в интервале 210-270<sup>0</sup>С. При уменьшении симметрии органического катиона при одноименном анионе термическая стабильность ИЖ снижается.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные термогравиметрии получены на приборе NetzschSTA 449 F3 температурный интервал 25-500<sup>0</sup>С, скорость нагрева 5 град/мин в токе воздуха. ИК-спектры записаны на спектрометре ALPHA в тонкой пленке между стеклами KBr для жидких соединений и в таблетках KBr для твердых. Элементный анализ выполнялся на анализаторе PerkinElmer CHNS/O PE 2400-II. Электропроводность растворов ИЖ измеряли на кондуктометре SevenGo Pro Mettler Toledo при термостатировании 25±0.1<sup>0</sup>С в ацетонитриле. Ацетонитрил был предварительно осушен путем кипячения и последующей перегонки над P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

### *Синтез сложных эфиров хлоруксусной кислоты*

В круглодонной колбе на 100 мл с насадкой Дина-Старка вносили 0.1 моль хлоруксусной кислоты, 0.18 моль спирта и 0.4 г моногидрата п-толуолсульфокислоты в 25 мл толуола нагревали на водяной бане в течении 0.5-2 ч. до прекращения выделения воды в водоотделителе. Реакционную смесь охлаждали, промывали последовательно водой, насыщенными растворами гидрокарбоната натрия и хлорида натрия и засыпали безводным сульфатом натрия из расчета 1 г осушителя на 10 мл эфира. Оставляли в эксикаторе на 24 ч. Сложные эфиры очищали

посредством перегонки при атмосферном давлении, а для производных высших спиртов вакуумной перегонкой. Эфиры представляли собой прозрачные жидкости с характерным приятным запахом.

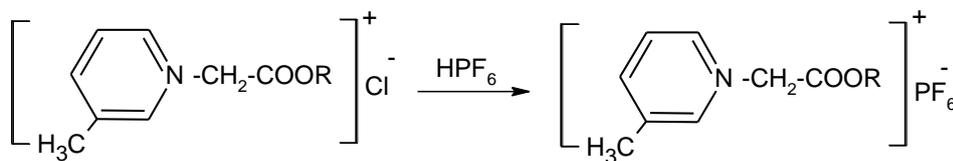
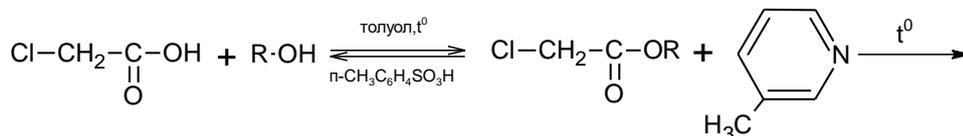
*Синтез солей β-пиколиния*

В круглодонной колбе емкостью 100 мл, снабженной обратным холодильником, смешивали сложный 0.01 моль эфира с эквимолярным количеством β-пиколина. В зависимости от структуры соединения время проведения синтеза составляло от 1 до 3 ч. Образовавшиеся соли отфильтровывали, промывали сухим холодным эфиром и высушивали над хлоридом кальция под вакуумом. Полученные соли представляют собой твердые или аморфные вещества белого или желтоватого цвета.

*Синтез гексафторфосфатов β-пиколиния*

В плоскодонной колбе емкостью 100 мл растворяли в минимальном количестве воды 0.01 моль хлорида соли β-пиколиния. Затем, по каплям при перемешивании добавляли эквимолярное количество водного раствора гексафторфосфорной кислоты (HPF<sub>6</sub>, ρ=1.75г/см<sup>3</sup>, W=60%). В результате реакции образуются 2 фазы: верхняя – водный раствор HCl, нижняя – ионная жидкость. Фазы разделяли на делительной воронке. Ионную жидкость несколько раз промывали водой. Высушивали в вакууме в течение 24 ч.

Все синтезированные гексафторфосфаты β-пиколиния представляли собой твердые вещества и аморфные соединения белого или кремового цвета не растворимые или частично растворимые в воде, хорошо растворимые в полярных органических растворителях (спирт, ацетон, ацетонитрил и т.д.). Состав и структура подтверждены данными ИК-спектроскопии. Выход, физико-химические константы и спектральные характеристики синтезированных соединений представлены в таблице 1.



где R: C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>.

Таблица 1

Выход, физико-химические константы и спектральные характеристики



№ п/п	R	A <sup>-</sup>	Выход, %	т. пл., °С	M, г/моль	ИК, см <sup>-1</sup>
1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	68	123-126	243.73	ν <sub>CHsp<sup>3</sup></sub> 2956,2872; ν <sub>C-Нар</sub> 3091,3015; ν <sub>C-Сар</sub> 1519,1478; ν <sub>C=O</sub> 1740; ν <sub>C-O</sub> 1227;
2		PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	51	-	353.24	ν <sub>CHsp<sup>3</sup></sub> 2964,2876; ν <sub>C-Нар</sub> 3031,3073; ν <sub>C-Сар</sub> 1576,1520; ν <sub>C=O</sub> 1751; ν <sub>C-O</sub> 1235; ν <sub>PF<sub>6</sub></sub> 845.
3	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Cl	62	-	271.79	ν <sub>CHsp<sup>3</sup></sub> 2957,2859; ν <sub>C-Нар</sub> 3037; ν <sub>C-Сар</sub> 1519,1476; ν <sub>C=O</sub> 1748; ν <sub>C-O</sub> 1237;
4		PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	64	52-54	381.30	ν <sub>CHsp<sup>3</sup></sub> 2958,2932; ν <sub>C-Нар</sub> 3079,3034; ν <sub>C-Сар</sub> 1577,1523; ν <sub>C=O</sub> 1754; ν <sub>C-O</sub> 1233; ν <sub>PF<sub>6</sub></sub> 840.
5	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Cl	82	30-32	299.84	ν <sub>CHsp<sup>3</sup></sub> 2956,2926; ν <sub>C-Нар</sub> 3035; ν <sub>C-Сар</sub> 1510,1475; ν <sub>C=O</sub> 1747; ν <sub>C-O</sub> 1231;

6		PF <sub>6</sub>	54	73-75	409.35	v <sub>CHsp</sub> <sup>3</sup> 2954,2927; v <sub>C-Нар</sub> 3081; v <sub>C-Сар</sub> 1524,1482; v <sub>C=O</sub> 1755; v <sub>C- O</sub> 1229; v <sub>PF6</sub> 842.
7		Cl	85	58-60	327.89	v <sub>CHsp</sub> <sup>3</sup> 2954,2922; v <sub>C-Нар</sub> 3031; v <sub>C-Сар</sub> 1525,1488; v <sub>C=O</sub> 1756; v <sub>C-O</sub> 1233;
8	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	PF <sub>6</sub>	86	75-76	437.41	v <sub>CHsp</sub> <sup>3</sup> 2922,2880; v <sub>C-Нар</sub> 3087; v <sub>C-Сар</sub> 1510,1471; v <sub>C=O</sub> 1756; v <sub>C-O</sub> 1231; v <sub>PF6</sub> 841.

Термический анализ проведен в Отделении физико-химического анализа Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

#### Список литературы

1. Wasserscheid P., Keim W., // *Angew. Chem.* 2000. V. 39. P. 3772.
2. Welton T. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99 P. 2071.
3. Abbott A.P., McKenzie K.J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 4265.
4. Huddleston J., Rogers R. // *Chem. Commun.* 1998. [Issue 16](#) P. 1765.
5. Kawano R., Matsui H., Matsuyama C., Sato A., Susan M.A.B.H., Tanabe N., Watanabe M. // *J. Photochem. Photobiol.* 2004. V. A 164. P.87.
6. Howlett P.C., MacFarlane D.R., Hollenkamp A.F. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. V. 7. P. A97.
7. Sakaebe H., Matsumoto H., Tatsumi K. // *Electrochim. Acta.* 2007. V. 53. P. 1048.
8. Freemantle M., London C. // *Chem. Eng. News.* 2004. V. 82. P. 44.
9. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. // *Appl. Catal., A: General* 2010. V. 373. P. 1.
10. Ullah Z., Bustam M.A., Man Z. // *Renewable Energy* 2015. V. 77. P. 521.
11. Garaga M. N., Nayeri M., Martinelli A. // *Journal of Molecular Liquids.* 2015. V. 210. P. 169.
12. Katsuta S., Imai K., Kudo Y., Takeda Y., Seki H., Nakakoshi M. // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. V. 53. P. 1528.

13. Yang L., Zhancy Z.X., Zhou H., Tachibana K., Kamijima K., Xu J. // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 4833.
14. Yang W.Z., Zhuang C., Wang J.T., Shi Y.X. // *Asian J. Chem.* 2008. V. 20. P. 3507.
15. Voroshylova I.V., Smaga S.R., Lukinova E.V., Chaban V.V., Kalugin O.N. // *Journal of Molecular Liquids*. 2015. V. 203. P. 7.
16. Sashina E.S., Kashirskii D.A., Janowska G., Zaborski M. // *Thermochemica Acta*. 2013. V. 536. P. 185.
17. Журавлев О.Е., Веролайн Н.В., Ворончихина Л.И. // *ЖПХ*. 2011. Т. 84. № 7. С.1086.

## STUDY OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND THERMAL STABILITY OF IONIC LIQUIDS DERIVATIVE OF $\beta$ -PICOLINIUM WITH INORGANIC ANIONS

O.E. Zhuravlev, O.S. Ushanova, L.I. Voronchikhina

Tver State University  
*Chair of organic chemistry*

The authors synthesized ionic liquids based on 1-alkyloxycarbonylmethyl-3-methylpyridinium (R: C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>) with Cl<sup>-</sup> and PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anions. The structure of the compounds was confirmed by IR spectroscopy. The electrical conductivity of solutions of the synthesized compounds in acetonitrile was studied. Thermal stability in air was studied in the temperature range of 25–500 °C.

**Keywords:** ionic liquids, synthesis, thermal stability, electrical conductivity, tetrafluoroborates, hexafluorophosphates, acetonitrile.

*Об авторах:*

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: [pifchem@mail.ru](mailto:pifchem@mail.ru)

УШАНОВА Ольга Сергеевна – студентка 4 курса кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ.

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: [katerina2410@mail.ru](mailto:katerina2410@mail.ru)

Поступила в редакцию 30 мая 2019 года.

УДК 664.3+665.3

## ДИНАМИКА ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

И.Ю.Егорова, Н.В.Веролайн

Тверской государственный университет

Кафедра органической химии

В статье представлены результаты исследования процессов окисления растительного масла при длительном нагревании, определены характеристики исследуемого объекта – кислотное и йодные числа, число омыления. При повышенной температуре и длительном нагревании происходят процессы глубокого окисления, что приводит к образованию продуктов деструкции и значительно понижает показатели качества масла.

**Ключевые слова:** растительное масло, окисление, термическая деструкция, показатели качества

DOI 10.26456/vtchem2019.2.12

Липиды - сборная группа органических соединений, к которым относят природные органические соединения, не растворимые в воде, но растворимые в жирорастворителях и способные утилизироваться живыми организмами. Однако в известной мере их можно рассматривать как класс органических соединений, большинство из которых принадлежит к сложным эфирам многоатомных или специфически построенных спиртов с высшими жирными кислотами. Например, растительное масло, которое относится к простым липидам. Простые липиды включают вещества, молекулы которых состоят только из остатков жирных кислот (или альдегидов) и спиртов, к ним относятся [жиры](#) (полные сложные эфиры глицерина (триглицериды) и одноосновных жирных кислот), [воски](#) (сложные эфиры жирных кислот и жирных спиртов) и диольные липиды (сложные эфиры жирных кислот и этиленгликоля или др. двухатомных спиртов).

Природные жиры подразделяют на [жиры животные](#) и растительные. Растительные жиры – масла, продукты, извлекаемые из масличного сырья и состоящие в основном (на 95–97 %) из триглицеридов — органических соединений, сложных полных эфиров [глицерина](#) и жирных кислот.

Все известные природные жиры содержат в своём составе три различных кислотных радикала, имеющих неразветвленную структуру и, как правило, чётное число атомов углерода. Из насыщенных жирных кислот в молекуле чаще всего встречаются стеариновая  $C_{17}H_{35}COOH$  (2,7–6,5%) и пальмитиновая  $C_{15}H_{33}COOH$  (5,0–7,6%) кислоты,

ненасыщенные жирные кислоты представлены в основном олеиновой  $C_{17}H_{33}COOH$  (14,0–39,4%) и линолевой  $C_{17}H_{31}COOH$  (48,3–74,0%) кислотами [1]. Физико-химические и химические свойства жиров в значительной мере определяются соотношением входящих в их состав насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, чем больше содержание насыщенных жирных кислот с 16 и особенно 18 атомами углерода, тем выше температура плавления масла или жира. Растительное масло, относящееся к простым липидам, – продукт повседневного питания. Это высококалорийный продукт, имеющий большое физиологическое значение. Масло употребляется как в пищевом, так и в промышленном производстве. Оно используется для приготовления кулинарных блюд, выработки консервов, непосредственно в пищу, в технике из масел производят мыла, олифы, глицерин, лаки [2].

В статье представлены результаты исследования процессов окисления растительного масла при нагревании, используемого для приготовления различных блюд в известной сети ресторанов быстрого питания. Измерения проб рафинированного подсолнечного масла проводились до начала нагрева, затем пробы масла отбирались каждые 12 часов в течение трех суток.

Кислотное число (к.ч.) указывают в характеристике масел. Под кислотным числом понимают количество миллиграммов гидроксида калия, требуемое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира или масла. Установленные ГОСТом кислотные числа для всех масел, применяемых продолжительное время и особенно в циркуляционных системах, служат эталоном при контроле масла на окисление (ГОСТ кислотного числа рафинированного подсолнечного масла 0,6-1 мгКОН/г, нерафинированного - 0,6-2,4 мгКОН/г). Увеличение значений кислотного числа свидетельствует о деструкции молекул триглицеридов [3].

Йодное число (й.ч.) – количество граммов йода  $I_2$ , присоединяющееся к 100 г органического вещества. По величине йодного числа судят о преобладании в растительном масле или жире насыщенных, или ненасыщенных жирных кислот (ГОСТ йодного числа подсолнечного масла 119-136 г  $I_2/100г$ ). Чем выше содержание ненасыщенных жирных кислот, тем выше значение йодного числа [4].

Число омыления (ч.о.) (или число Кэттстерфера) – количество миллиграммов гидроксида калия (КОН), необходимое для нейтрализации свободных кислот и омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г исследуемого вещества (ГОСТ числа омыления подсолнечного масла 186-194 мгКОН/г). Является одним из показателей подлинности жирных масел [5].

Определение кислотного и йодного чисел и числа омыления проб исследуемого масла проводилось титриметрическим методом с

использованием стандартных ГОСТовских методик. Данные представлены в таблице.

Таблица

Показатели термической деструкции опытного образца масла

Время нагревания, час.	Кислотное число, мг КОН/г масла	Йодное число, г I <sub>2</sub> /100г масла	Число омыления, мг КОН/г масла
0	1,7	131	202
12	1,8	116	199
24	1,9	102	194
36	2,2	94	188
48	2,6	89	183
60	3,2	84	178
72	3,8	80	172

Из данных, представленных в таблице видно, что значение начального к. ч. соответствует стандартным требованиям неочищенного подсолнечного масла, однако применяемое масло, возможно, длительно хранилось перед использованием. К. ч. сырого, т.е. неочищенного подсолнечного масла, при длительном хранении значительно вырастает: в начале хранения 0,6 мг КОН/г, через полгода хранения – 1,0 мг КОН/г, 1 год хранения – 2,0 мг КОН/г, 1,5 года – 3,6 мг КОН/г. Значения кислотных чисел растут с 1,7 мг КОН/г масла в начале нагревания до 3,8 мг КОН/г масла через 72 часа непрерывного нагревания. Это говорит о протекании процессов деструкции масла и об увеличении количества свободных жирных насыщенных и ненасыщенных кислот находящихся в масле.



Рост значений к.ч. свидетельствует о старении масла и не пригодности его использования в пищевых целях без дополнительной обработки. Повышение температуры ускоряет деструкцию, снижение вязкости и *рост кислотных чисел масла [6]*.

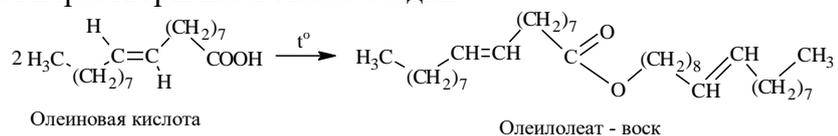
Начальное значение й.ч. лежит в допустимых пределах стандарта – 131 г I<sub>2</sub>/100г, однако находится ближе к верхней границе нормы, что говорит о достаточном содержании полиненасыщенных жирных кислот: олеиновой и линолевой. Значения й.ч., которые представлены в таблице, уменьшаются более чем на 60% (от 131 до 80 гI<sub>2</sub>/100г масла). Это говорит о значительном уменьшении концентрации ненасыщенных

кислот. Наибольшие потери претерпевает линолевая кислота, которая активно участвует в реакции изомеризации и полимеризации. Олеиновая кислота изомеризуется значительно меньше [7]. Возможно, это связано с разрывом и окислением кратных связей в молекуле триглицеридов. В результате чего, образуются продукты окислительной деструкции – гидрокси- и оксокислоты, которые в свою очередь повышают значения к.ч.



Число омыления используемого масла до начала нагрева незначительно выше – 202 мг КОН/г, что не соответствует требованиям стандарта (186-194 мгКОН/г). Этот показатель является характеристикой средней молекулярной массы смеси свободных жирных кислот и кислот, входящих в состав глицеридов исследуемого жира. На величину ч.о. оказывают влияние неомыляемые вещества, свободные жирные кислоты, моно- и диглицериды, а также посторонние примеси [6]. Возможно небольшое превышение значения числа омыления говорит о незначительном добавлении к растительному маслу животного жира, в состав которого входят в основном насыщенные жирные кислоты.

По полученным данным видно, что с течением времени число омыления уменьшается с 202 до 172 мг КОН/г, что свидетельствует о разрыве эфирных связей триглицеридов с дальнейшей окислительной деструкцией эфирных групп в молекуле триглицеридов с образованием восков и диольных липидов, которые менее подвержены омылению и образуют нерастворимые в масле осадки.



Из сказанного выше следует, что подсолнечное масло, используемое для приготовления блюд в известной сети ресторанов быстрого питания, изначально имеет низкое качество, т.к. используется нерафинированное сырое масло, которое до начала эксплуатации хранилось не менее полугода. При повышенной температуре и длительном нагревании происходят процессы глубокого окисления, что приводит к образованию продуктов деструкции, что значительно понижает показатели качества масла и невозможности его дальнейшего использования без дополнительной обработки.

#### Список литературы

1. Нечаев А. П., Траубенберг С. Е., Кочеткова А. А. и др. Под ред. А. П. Нечаева. Пищевая химия, Издание 4-е, испр. и доп. - СПб.: ГИОРД, 2007. – 640 с.
2. Самойлов А.В. // Масла и жиры. 2016. № 3–4. С.20–21. ГОСТ 31933-2012
3. ГОСТ 5475-69
4. ГОСТ 5478-2014
5. А.Н.Лисицын, В.Н.Григорьева, Т.Б.Алымова, Журавлёва Л.Н. // Масложировая промышленность. 2007. № 4. С. 2–5.
6. А.Н.Лисицын, В.Н.Григорьева, Т.Б.Алымова и др. // Масложировая промышленность- № 2 - 2010 - С.18–19.

## DYNAMICS OF OXIDATION OF LIPIDS OF VEGETABLE ORIGIN

I.Y. Egorova, N.V. Verolainen

Tver state University  
Department of organic chemistry

The article presents the results of the study of the processes of oxidation of vegetable oil during prolonged heating, the characteristics of the object under study acid and iodine numbers, the number of saponification. At elevated temperature and prolonged heating, deep oxidation processes occur, which leads to the formation of degradation products and significantly reduces the quality of the oil.

**Keywords:** *vegetable oils, oxidation, thermal degradation, indicators*

*Об авторах:*

ЕГОРОВА Ирина Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, [Egorova.IU@mail.ru](mailto:Egorova.IU@mail.ru)

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, [nataliverolainen@mail.ru](mailto:nataliverolainen@mail.ru)

УДК 547.333.4; 661.181

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НУКЛЕОФИЛА НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ

Л.И. Ворончихина, В.А. Веролайнен, О.Е. Журавлев

Тверской государственный университет  
Кафедра органической химии ТвГУ

Изучена кинетика реакции нуклеофильного замещения при получении четвертичных солей 2-диметиламиноэтанола и триэтиламина. Показано, что наличие гидроксильной группы, обладающей отрицательным индукционным эффектом, -I снижает нуклеофильность азота в 2-диметиламиноэтаноле и понижает скорость образования четвертичной соли.

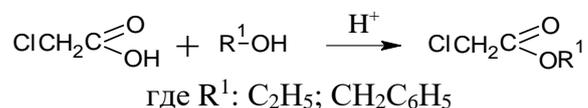
**Ключевые слова:** четвертичные соли аммония, этерификация, нуклеофилы, скорость реакции.

DOI 10.26456/vtchem2019.2.13

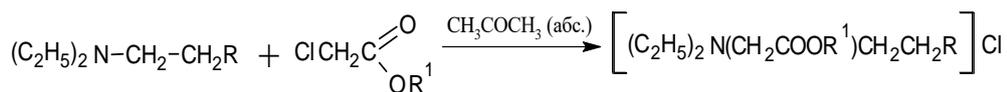
Реакции образования четвертичных солей аммония принадлежат к реакциям нуклеофильного замещения  $S_N2$ . В качестве нуклеофилов, как правило, используют соединения, в которых присутствует гетероатом с неподеленной парой электронов, а в качестве субстратов – самые различные соединения, чаще всего галогенпроизводные. Скорость таких реакций определяется как природой нуклеофила, так и структурой субстрата.

В данной работе изучена реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения при получении четвертичных солей аммония взаимодействием нейтральных нуклеофилов 2-диэтиламиноэтанола  $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$  (I) и триэтиламина  $(C_2H_5)_3N$  (II) с этил(бензил)хлорацетатами в среде ацетона. Нуклеофилы различаются присутствием ОН-группы в I, обладающей отрицательным индукционным эффектом, -I, что должно снижать нуклеофильность азота и уменьшать скорость реакции.

В субстратах карбокатионный центр различается по электрофильности вследствие различия индукционных эффектов заместителей. Субстраты – этил(бензил)хлорацетаты получены азеотропной этерификации по схеме:



Четвертичные соли аммония получены кватернизацией аминов хлорацетатами в среде абсолютного ацетона:



где R: H; OH; R<sup>1</sup>: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

В S<sub>N</sub>2 реакциях скорость, как правило пропорциональна концентрации как атакующего нуклеофила, так и атакуемого субстрата, и поэтому реакция должна иметь второй кинетический порядок: скорость (S<sub>N</sub><sup>2</sup>) = K<sub>2</sub>[X:] [R<sub>3</sub>C-Y], где X: нуклеофил (A), R<sub>3</sub>C-Y- субстрат (B)

Если исходные концентрации двух реагентов равны а и b соответственно, то в момент времени t концентрация станет (a – x) и (b-x), т.е. концентрации частиц A и B уменьшаются с одинаковой скоростью. Однако, если исходные концентрации реагентов близки, т.е. (a – b) мало, то расчет скорости реакции можно вести по формуле:

$$K_2 = \frac{1}{t} \left[ \frac{x}{a(a-x)} \right] \quad (1)$$

где a = [ClCH<sub>2</sub>COOR<sup>1</sup>] = [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>R]<sub>нач</sub> = 0,1 моль/л; x = [Cl]

В данной работе скорость реакций образования четвертичных солей контролировали аргентометрическим методом. За начало реакции (t=0) принимали время добавления субстрата в раствор нуклеофила с последующим отбором проб через определенные промежутки времени. Для исследования кинетики реакции использовали метод прямого титрования раствором нитрата серебра в присутствии адсорбционного индикатора – флуоресцеина. Адсорбционные индикаторы (эозин, флуоресцеин и др.) представляют собой органические соединения, обладающие свойствами адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц осадка, образующегося при титровании. Процесс адсорбции сопровождается характерным изменением цвета поверхности осадка, так при адсорбции флуоресцеина желто-зеленая окраска красителя изменяется на розовую. Объем титранта V<sub>t</sub> пошедшего на титрование определяет степень превращения x к моменту времени t. Для каждой серии измерений расчет x вели по формуле:

$$X = \frac{V_t C_{AgNO_3}}{V_{\text{аликвоты}}}$$

где V<sub>t</sub> – объем раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование хлорид-ионов; C<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> = 0,02 моль/л; V аликвоты 5 мл

Строили график зависимости  $x/a(a-x)$  от времени  $t$  и определяли  $K_2$  из наклона прямой (таблица).

Таким образом, как показали исследования скорость образования четвертичных солей на основе 2-диэтиламиноэтанола меньше скорости образования солей в случае триэтиламина независимо даже от электрофильности субстрата. Такие различия можно объяснить наличием в структуре нуклеофила гидроксильной группы в  $\beta$ -положении радикала, которая обладает отрицательным индуктивным эффектом, понижая нуклеофильность азота. Кроме того, близкое расположение гидроксильной группы и азота создает возможность образования внутримолекулярной водородной связи, что еще в большей степени понижает нуклеофильность азота.

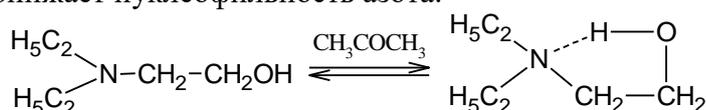


Таблица  
Выход и физико-химические константы четвертичных солей аммония

№ п/п	Выход, %	$T_{\text{пл}}$ , °C	$K \cdot 10^2$ л·моль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]^+ \text{Cl}^-$	61	138-140	1,38
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]^+ \text{Cl}^-$   $\text{H}_2\text{CCH}_2\text{OH}$	55	-	0,96
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+ \text{Cl}^-$	34	167-169	1,07
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+ \text{Cl}^-$   $\text{H}_2\text{CCH}_2\text{OH}$	22	123-125	0,83

Экспериментальная часть.

Синтез этил(бензил)хлорацетатов.

В круглодонную колбу на 250 мл с обратным холодильником и насадкой Дина-Старка вносят 0,5 моль монохлоруксусной кислоты, 0,8 моль этилового (бензилового) спирта, 2 мл концентрированной серной кислоты и 50 мл хлороформа. смесь кипятят пока не прекратится выделение воды в насадке. по окончании реакции смесь охлаждают, промывают водой от кислоты, водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и водой. Продукт реакции перегоняют. Выход этилхлорацетата 87%.  $T_{\text{кип}}$  143-145°C. ИК,  $\text{см}^{-1}$ :  $\nu_{\text{C=O}}$  1737;  $\nu_{\text{C-O-C}}$  1210. Выход бензилхлорацетата 70%.  $T_{\text{кип}}$  105°C/5 мм. ИК,  $\text{см}^{-1}$ :  $\nu_{\text{C-C ар}}$  1604, 1580;  $\nu_{\text{C=O}}$  1725;  $\nu_{\text{C-O-C}}$  1250.

Синтез N-[этил(бензил)оксикарбониметил]триэтиламмоний хлорида

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 0,05 моль этил(бензил)хлорацетата, 0,05 моль триэтиламина в 30 мл абсолютного ацетона. Реакционную смесь кипятят в течение 3-8 часов. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают сухим эфиром и сушат. Соли перекристаллизовывают из бутанола. Выход N-[этилоксикарбониметил]триэтиламмоний хлорида 60%. Тпл = 138-140°C. ИК, см<sup>-1</sup>:  $\nu_{C=O}$  1728;  $\nu_{C-O-C}$  1240;  $\nu_{C-H}$  2921. Выход N-[бензилоксикарбониметил]триэтиламмоний хлорида 34%. Тпл = 167-169°C. ИК, см<sup>-1</sup>:  $\nu_{C-C \text{ ар}}$  1600, 1480;  $\nu_{C=O}$  1725;  $\nu_{C-O-C}$  1200,  $\nu_{Cар-H}$  3010,  $\nu_{C-H}$  2883.

Синтез N-[этил(бензил)оксикарбонилметил],N-(2-гидроксиэтил)диэтиламмоний хлорида

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 0,05 моль этил(бензил)хлорацетата, 0,05 моль 2-диэтиламиноэтанола и 30 мл сухого ацетона. Реакционную смесь кипятят 5-10 часов до начала образования осадка. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают сухим эфиром и перекристаллизовывают из бутанола.

Выход N-[этилоксикарбонилметил],N-(2-гидроксиэтил)диэтиламмоний хлорида 55%. Ткип = 135-137 °С. ИК, см<sup>-1</sup>:  $\nu_{C=O}$  1740;  $\nu_{C-O-C}$  1190;  $\nu_{O-H}$  3380.

Выход N-[бензилоксикарбонилметил],N-(2-гидроксиэтил)диэтиламмоний хлорида 22%. Тпл = 123-125 °С. ИК, см<sup>-1</sup>:  $\nu_{C-C \text{ ар}}$  1625, 1480;  $\nu_{C=O}$  1730;  $\nu_{C-O-C}$  1210,  $\nu_{Cар-H}$  3015.

Исследования кинетики образования четвертичных солей.

При помощи пипетки переносят 5 мл 1 М раствора триэтиламина в мерную колбу на 50 мл, находящуюся в термостате при 70°C. Добавляют 35 мл абсолютного ацетона и дают смеси нагреться до температуры термостата. После этого вводят 5 мл 1 М этилхлороацетата (бензилхлороацетата) и сразу засекают время. Быстро доводят объем раствора до метки ацетоном и смесь хорошо перемешивают. Через определенные промежутки времени отбирают пробы реакционной смеси по 5 мл, приливая их по каплям в делительную воронку, в которую предварительно налито 10 мл бензола и 10 мл воды; при этом реакция останавливается. Закрывают воронку, хорошо встряхивают и дают смеси расслоиться. Отделяют нижний водный слой, в котором содержатся хлорид-ионы и органический слой экстрагируют небольшим количеством воды, объединяют водные растворы. Используя 0,02 М раствор нитрата серебра, оттитровывают хлорид-ионы; в качестве индикатора применяют флуоресцеин. Пробы отбирают в течение 120 мин через каждые 10 мин. Подобный опыт проделывают, заменяя триэтиламин на 2-диэтиламиноэтанол.

### Список литературы

1. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: Учебн. пособие для вузов. /А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд; под ред. А. А. Абрамзона. Л.: Химия. 1988. С. 200.
2. Земная С.А., Павлов А.А., Гуцин Н.В. Катионные поверхностно-активные вещества. М.: 1979. С. 152.
3. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б./ Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. М., Изд-во Моск. ун-та. 1979. С. 240.

### INFLUENCE OF NUKLEOFILA STRUCTURE ON KINETICS OF EDUCATION QUATERNARY AMMONIUM SALTS

L. I. Voronchikhina, V.A. Verolainen, O.E. Zhuravlev

Tver state university  
Chare of organic chemistry

The kinetics of the reaction of Nucleophilic substitution upon receipt of Quaternary salts of 2-demetilaminoetanola and triethylamine. It is shown that the presence of a hydroxyl group with negative induction effect-J reduces nitrogen nukleofilnost 2-dimetilaminojetanole and lowers the rate of formation of Quaternary salt.

Keywords: quaternary ammonium salts, jeterifikacija, nucleophiles, reaction speed.

*об авторах:*

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, [katerina2410@mail.ru](mailto:katerina2410@mail.ru)

ВЕРОЛАЙНЕН Виолетта Андреевна – студентка 1 курса химико-технологического факультета ТвГУ [nataliverolainen@mail.ru](mailto:nataliverolainen@mail.ru)

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, [pifchem@mail.ru](mailto:pifchem@mail.ru)

Поступила в редакцию 7 июня 2019 года.

**Контактные данные редакционной коллегии:**  
170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35, к. 408  
Тел.: 8 910 534 01 94  
e-mail: Pavlov.AS@tversu.ru  
Главный редактор – Пахомов Павел Михайлович  
Ответственный секретарь – Павлов Александр Сергеевич

**Вестник Тверского государственного университета**  
**Серия: Химия** № 2(36), 2019

Подписной индекс: **80208** (каталог российской прессы «Почта России»)

---

Подписано в печать 14.06.2019. Выход в свет 25.06.2019.  
Формат 70 x 108 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага типографская № 1.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,5  
Тираж 500 экз. Заказ № 230.  
Издатель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет».  
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, д.33.  
Отпечатано в редакционно-издательском управлении  
Тверского государственного университета.  
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, Студенческий пер., д.12, корпус Б.  
Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.  
*Цена свободная*